Der Einfluß des Druckes auf thermodynamische Exzeßfunktionen wäßriger Nichtelektrolytmischungen

Günter Götze

Von der Abteilung für Chemie der
Ruhr-Universität Bochum genehmigte
Dissertation

Tag der mündlichen Prüfung: 27. 10. 1976
Referent : Prof. Dr. G. M. Schneider
Korreferent : Prof. Dr. G. Findenegg

Der Einfluß des Druckes auf thermodynamische Exzeßfunktionen wäßriger Nichtelektrolytmischungen

Günter Götze

Von der Abteilung für Chemie der
Ruhr-Universität Bochum genehmigte
Dissertation

Tag der mündlichen Prüfung: 27. 10. 1976
Referent : Prof. Dr. G. M. Schneider
Korreferent : Prof. Dr. G. Findenegg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
Zusammenfassung		
1.	Einleitung	1
2.	Experimentelles	5
2.1	Meßverfahren	5
2.2	Meßzelle	6
2.3	Autoklav, Druckerzeugung und -messung	8
2.4	Induktive Positionsanzeige	11
2.5	Thermostatisierung	12
2.6	Beschreibung einer Meßreihe	13
2.7	Reinheit der Substanzen	15
3.	Meßergebnisse und Auswertung	17
3.1	Wasser - Acetonitril	19
3.2	Wasser - Aceton	30
3.3	Wasser - Tetrahydrofuran	36
3.4	Wasser - Methanol	41
3.5	Wasser - Äthanol	47
3.6	Wasser - 2-Propanol	55
3.7	Wasser - Pyridin	61
3.8	Wasser - 1,2-Äthandiol	70
3.9	Fehlerbetrachtung	76

4. Diskussion 79

4.1 Vergleichende Betrachtung der untersuchten Mischungen 79

4.2 Interpretation der Ergebnisse anhand des Strukturmodells von Mikhailov 90

Literaturverzeichnis 97

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit ist es, einen systematischen Überblick über die Temperatur- und vor allem Druckabhängigkeit der thermodynamischen Exzeßfunktionen wäßriger Nichtelektrolytmischungen zu gewinnen. Dazu wurden die molaren Exzeßvolumina V_m^E der binären Mischungen von Wasser mit acht verschiedenen organischen Lösungsmitteln bestimmt, die nach der Stärke ihrer Wasserstoffbrückenbindung mit dem Wasser ausgewählt wurden: von Acetonitril, Aceton und Tetrahydrofuran mit schwachen H - Brücken über Methanol, Äthanol und 2 - Propanol bis zu Pyridin und 1,2-Äthandiol mit starken H - Brücken.

Die Exzeßvolumina wurden direkt als Volumenänderung beim Mischen unter Druck gemessen, und zwar bei Temperaturen von 0, 25, 50 und 75 °C, bei Drücken zwischen 100 und 2500 bar und jeweils bei einem Molenbruch von x = 0,500. Zusätzlich zu den Messungen bei x = 0,500 wurden die Exzeßvolumina folgender Mischungen über den ganzen Konzentrationsbereich bestimmt: Wasser - Acetonitril und Wasser - Pyridin bei 25, 50 und 75 °C, sowie Wasser - Äthanol bei 50 °C.

Alle drei Systeme mischen sich bei Normaldruck bei allen Konzentrationen unter Volumenabnahme. Mit steigendem Druck und steigender Temperatur wird diese Volumenkontraktion geringer. In acetonitrilreichen Mischungen kommt es sogar zu einer Volumenzunahme, die $V_m^E(x)$ - Kurve des Systems Wasser - Acetonitril nimmt einen S - förmigen Verlauf an.

Beim System Wasser - Pyridin findet man bei hohen Drücken und Temperaturen sowohl auf der wasserreichen als auch auf der pyridinreichen Seite eine Volumenzunahme beim Mischen, jedoch ist der Effekt geringer als beim Acetonitril. Die $V_m^E(x)$ - Kurve hat zwei schwache Maxima, zwei Wendepunkte und ein tiefes Minimum. Beim Äthanol kommt es mit steigendem Druck nicht zu einem Vorzeichenwechsel des Exzeßvolumens, lediglich der Wendepunkt auf der wasserreichen Seite wird ausgeprägter im $V_m^E(x)$ - Kurvenverlauf.

Aus den Exzeßvolumina wurden mit Hilfe bekannter thermodynamischer Beziehungen die Druckabhängigkeiten der Gibbsschen Exzeßenergie G_m^E, der Exzeßentropie S_m^E und der Exzeßenthalpie H_m^E bei $x = 0{,}500$ und 25 und 50 °C bestimmt und mit Literaturwerten der Exzeßfunktionen bei Atmosphärendruck verglichen.

G_m^E, H_m^E und S_m^E nehmen mit steigender Temperatur zu, mit steigendem Druck dagegen ab. V_m^E nimmt für $x = 0{,}500$ sowohl mit steigender Temperatur als auch mit steigendem Druck zu, d.h. es wird dem Betrage nach kleiner. Eine Ausnahme bildet Methanol; hier ist die Temperaturabhängigkeit des Exzeßvolumens und damit auch die Druckabhängigkeit der Exzeßentropie nahezu null.

Die experimentellen Ergebnisse werden qualitativ im Rahmen eines von Mikhailov vorgeschlagenen Strukturmodells wäßriger Nichtelektrolytmischungen diskutiert.

1. Einleitung

Von den drei Aggregatzuständen fest, flüssig und gasförmig ist der flüssige Zustand bisher am wenigsten verstanden. In den letzten Jahren sind große Anstrengungen unternommen worden, befriedigende Theorien des flüssigen Zustands zu entwickeln. Man hat bei einfachen Molekülen mit kugelsymmetrischen Wechselwirkungspotentialen beachtliche Erfolge erzielt (1); und auch bei Molekülen mit schwach anisotropen Potentialen zeichnen sich Erfolge ab (2).

Bei stärker polaren Flüssigkeiten treten größere Schwierigkeiten in der theoretischen Behandlung auf; und beim Wasser, der wohl für unser Leben wichtigsten Flüssigkeit, steht man erst am Anfang eines tieferen Verstehens der molekularen Grundlagen seiner makroskopischen Eigenschaften, obwohl es schon seit Jahrzehnten mehr oder weniger kurzlebige Modellvorstellungen über die Struktur des flüssigen Wassers gibt. Die jüngste Zeit zeichnet sich durch verstärkte Aktivitäten zur Erforschung des Wassers und wäßriger Mischungen aus, was sich an einer Reihe von Monographien (3 - 6), Übersichtsartikeln (7, 8), Tagungsberichten (9), Computerberechnungen nach der Monte - Carlo - Methode (10) und nach der Molekül-dynamik - Methode (11, 12) ablesen läßt.

Die Sonderstellung des Wassers unter den Flüssigkeiten spiegelt sich in einer Reihe von physikalischen Eigenschaften wieder, wie Volumenabnahme beim Schmelzen, Dichtemaximum

bei 4 °C, Kompressibilitätsminimum bei 45 °C, Viskositätsminimum zwischen 200 und 400 bar unterhalb 30 °C. Diese Sonderstellung wird mit der Fähigkeit des H_2O-Moleküls in Verbindung gebracht, sowohl zwei Wasserstoffbrücken über die beiden freien Elektronenpaare des Sauerstoffs zu akzeptieren, als auch über seine beiden Protonen selbst zwei Wasserstoffbrücken zu bilden, was zu einer räumlich vernetzten, voluminösen Struktur des Wassers führt.

Aber nicht nur das reine Wasser, auch wäßrige Nichtelektrolytmischungen zeigen unabhängig vom jeweiligen Partner des Wassers charakteristische Besonderheiten, z.B. Volumenabnahme beim Mischen, Minima in der Konzentrationsabhangigkeit der Kompressibilität und stark negative Mischungsenthalpien und -entropien bei hohen Wasserkonzentrationen (8).

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit einigen thermodynamischen Eigenschaften wäßriger Nichtelektrolytmischungen. Ausgehend vom Konzept der idealen Mischung werden die Abweichungen der realen Mischung vom idealen Zustand durch die sogenannten Exzeßfunktionen beschrieben. Das molare Exzeßvolumen z.B. ist demnach gleich der Differenz zwischen den Molvolumina der realen und idealen Mischung bei jeweils gleichem Druck, gleicher Temperatur und Zusammensetzung:

$$V_m^E(p,T,x) = V_m^{real}(p,T,x) - V_m^{id}(p,T,x)$$

Analoge Definitionen gelten für die anderen Zustandsgrößen, die Gibbs'sche Exzeßenergie G_m^E, die Exzeßenthalpie H_m^E und

die Exzeßentropie S_m^E. Zwischen diesen Exzeßfunktionen bestehen die gleichen formalen Beziehungen wie zwischen den gewöhnlichen thermodynamischen Funktionen:

$$(1)\quad V_m^E = (\partial G_m^E/\partial p)_{T,x}$$

$$(2)\quad (\partial V_m^E/\partial T)_{p,x} = -(\partial S_m^E/\partial p)_{T,x}$$

$$(3)\quad V_m^E - T(\partial V_m^E/\partial T)_{p,x} = (\partial H_m^E/\partial p)_{T,x}$$

Exzeßfunktionen sind für eine Fülle wäßriger Systeme bei Normaldruck und Zimmertemperatur gemessen worden. Am haufigsten findet man in der Literatur Werte für V^E und H^E. Seltener sind Werte für G^E zu finden, da man die Gibbs'sche Exzeßenergie nicht direkt messen kann, sondern z.B. aus Dampfdruckmessungen berechnen muß. Dabei braucht man für eine genaue Berechnung von G^E die 2. Virialkoeffizienten B_{11} und B_{22} der beiden Komponenten und den gemischten Virialkoeffizienten B_{12} (13). Da dieser in den seltensten Fällen bekannt ist, hilft man sich mit der Näherung $B_{12} = \frac{1}{2}(B_{11}+B_{22})$, was bei stark polaren Molekülen aber recht fragwürdig ist. Relativ gut ist die Temperaturabhängigkeit der Exzeßfunktionen untersucht worden, z.T. über weite Temperaturbereiche (14); aber nur eine einzige Arbeit ist bisher veröffentlicht worden, die die Druckabhängigkeit der Exzeßfunktionen untersucht (15).

Das Ziel dieser Arbeit ist es, einen Überblick über den Einfluß des Drucks auf die Exzeßfunktionen wäßriger Nichtelektrolytmischungen zu gewinnen. Der eingeschlagene Weg ist aus den Gleichungen (1) - (3) ersichtlich: Aus genauen Mes-

sungen des Exzeßvolumens bei verschiedenen Temperaturen lassen sich die partiellen Differentialquotienten der Gibbsschen Exzeßenergie, der Exzeßentropie und der Exzeßenthalpie nach dem Druck bestimmen. Mißt man die Exzeßvolumina außerdem bei einer Reihe verschiedener Drücke, so kann man durch Integration die Differenz der betreffenden Exzeßgröße zwischen dem Druck p und Atmosphärendruck ermitteln:

$$(1a)\quad G_m^E(p) - G_m^E(p=1\ \text{bar}) = \int_1^p V_m^E\, dp$$

$$(2a)\quad S_m^E(p) - S_m^E(p=1\ \text{bar}) = -\int_1^p (\partial V_m^E/\partial T)_{p,x}\, dp$$

$$(3a)\quad H_m^E(p) - H_m^E(p=1\ \text{bar}) = \int_1^p (V_m^E - T(\partial V_m^E/\partial T)_{p,x})\, dp$$

2. Experimentelles

2.1 Meßverfahren

Wie in der Einleitung bereits erwähnt wurde, ist das molare Exzeßvolumen gleich der Differenz zwischen den Molvolumina der realen und der idealen Mischung. Das Molvolumen einer idealen Mischung setzt sich additiv aus den Molvolumina der reinen Komponenten zusammen: $V_m^{id} = x_1 V_{m1}^* + x_2 V_{m2}^*$. Mischt man also bei den jeweils gewünschten Bedingungen von Druck und Temperatur n_1 Mole der Komponente 1 mit n_2 Molen der Komponente 2 und bestimmt die dabei auftretende Volumenänderung, so erhält man als direkte Meßgröße das Exzeßvolumen für die Zusammensetzung $x_1 = n_1/(n_1 + n_2)$. Division der gemessenen Volumenänderung durch $n_1 + n_2$ ergibt das molare Exzeßvolumen V_m^E.

Die beiden Komponenten befinden sich vor dem Mischen in zwei Kammern einer Meßzelle über Quecksilber, das als inerte Trennflüssigkeit dient (Abb. 1). In das Quecksilber ragt ein Rohr bekannten Querschnitts F hinein, das mit einem gut eingepaßten, den Meßzelleninhalt begrenzenden Kolben versehen ist. Durch Umschwenken der Zelle werden die Komponenten vermischt, wobei der Kolben um ein Stück h verschoben wird. Es gilt:

$$V_m^E = F\, h/(n_1 + n_2) .$$

Die Kolbenverschiebung wird mit Hilfe einer induktiven Anzeige bestimmt. Um V_m^E bei verschiedenen Drücken messen zu können, wird die Meßzelle in einen Hochdruckautoklaven ein-

gebaut. Eine Thermostatisierung sorgt dafür, daß die Kolbenstellung vor und nach dem Mischen bei derselben Temperatur gemessen wird.

Die Messungen wurden in einer von Engels (16) konstruierten, etwas modifizierten (17) Apparatur durchgeführt.

2.2 Meßzelle

Abbildung 1 zeigt die Meßzelle. Das Gefäß besteht aus Edelstahl und setzt sich aus einem zylindrischen Topf von etwa 30 cm^3 Innenvolumen und einem Deckel zusammen, der mit dem Rohr R aus einem Stück gefertigt wurde. Topf und Deckel sind miteinander verklebt. Ein dünnwandiges Rohr teilt die obere Hälfte des Innenvolumens in zwei konzentrische, nach unten nur durch Quecksilber abgeschlossene Kammern 1 und 2. Die beiden Kammern können durch die verschraubbaren Öffnungen $Ö_1$ und $Ö_2$ gefüllt werden.

Der im Rohr gelegene Kolben K schließt den Meßzelleninhalt gegenüber dem druckübertragenden Medium ab. Er ist rundgeschliffen und wird mittels eines O - Ringes gegen die gehonte Rohrinnenwand abgedichtet. Da der O - Ring so eingepaßt ist, daß er nur eine geringe Reibung verursacht, ist diese Dichtung lediglich für Quecksilber ausreichend, nicht aber für Wasser oder wäßrige Mischungen. Deshalb wird der oberhalb des O - Rings befindliche, von Kolbennut und Rohrinnenwand gebildete Ringspalt mit Quecksilber gefüllt, das sich beim Komprimieren auf den O - Ring legt.

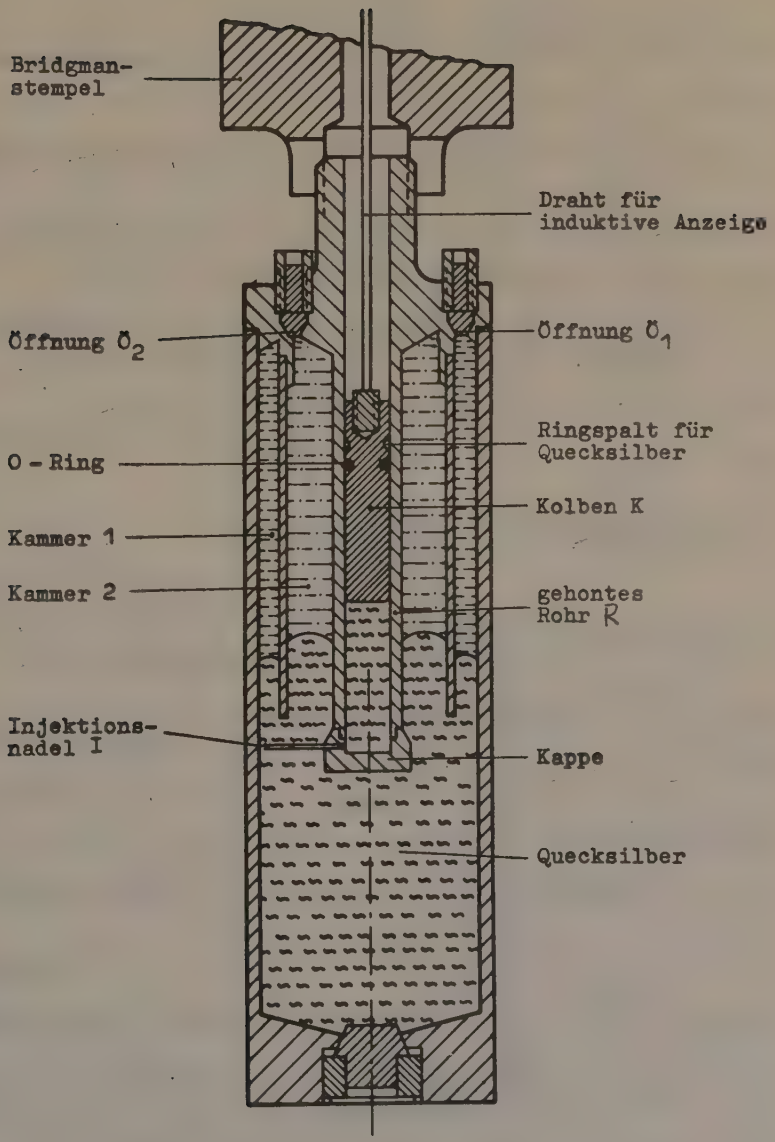


ABBILDUNG 1: Meßzelle

Aus dem gleichen Grunde ist das gehonte Rohr an seinem unteren Ende durch eine Kappe verschlossen. Die Kappe trägt eine seitliche Öffnung in Form einer Injektionsnadel I, die bis dicht an die Gefäßwandung reicht. Zum Mischen muß die Zelle auf den Kopf gestellt werden. Sie wird dazu derart geschwenkt, daß die Nadelspitze ständig im Quecksilber eingetaucht bleibt (in Abb. 1 also im Gegenuhrzeigersinn). Beim Wiederaufrichten der Meßzelle ist jetzt gewährleistet, daß nichts von der wäßrigen Mischung in den Raum unterhalb des Kolbens gelangen und am O - Ring vorbei nach außen dringen kann.

2.3 Autoklav, Druckerzeugung und -messung

Zum Einbau der Meßzelle in den Autoklaven wird der Draht für die induktive Positionsbestimmung am Kolben festgeschraubt und die Zelle selbst am Bridgman - Stempel befestigt (Abb. 1). Stempel samt Zelle werden in den Autoklaven eingesetzt, der Autoklav wird verschlossen, in einen mit thermostatisiertem Wasser durchspülten, wärmeisolierten Messingtopf eingebaut und an das Druckerzeugungssystem angeschlossen. Dann wird die induktive Anzeigevorrichtung montiert.

Abbildung 2 zeigt den Autoklaven mit Thermostat T (dem Messingtopf) und dem Meßaufsatz. Der Autoklav ist ein Edelstahlzylinder mit Sackloch; der Außendurchmesser beträgt 60, die Innenbohrung 26 mm. Der Bridgman - Stempel wird mit einer Teflonmanschette gedichtet, die durch Deltaringe abgestützt ist. Das obere Ende des Stempels ist mit einem Hochdruck-

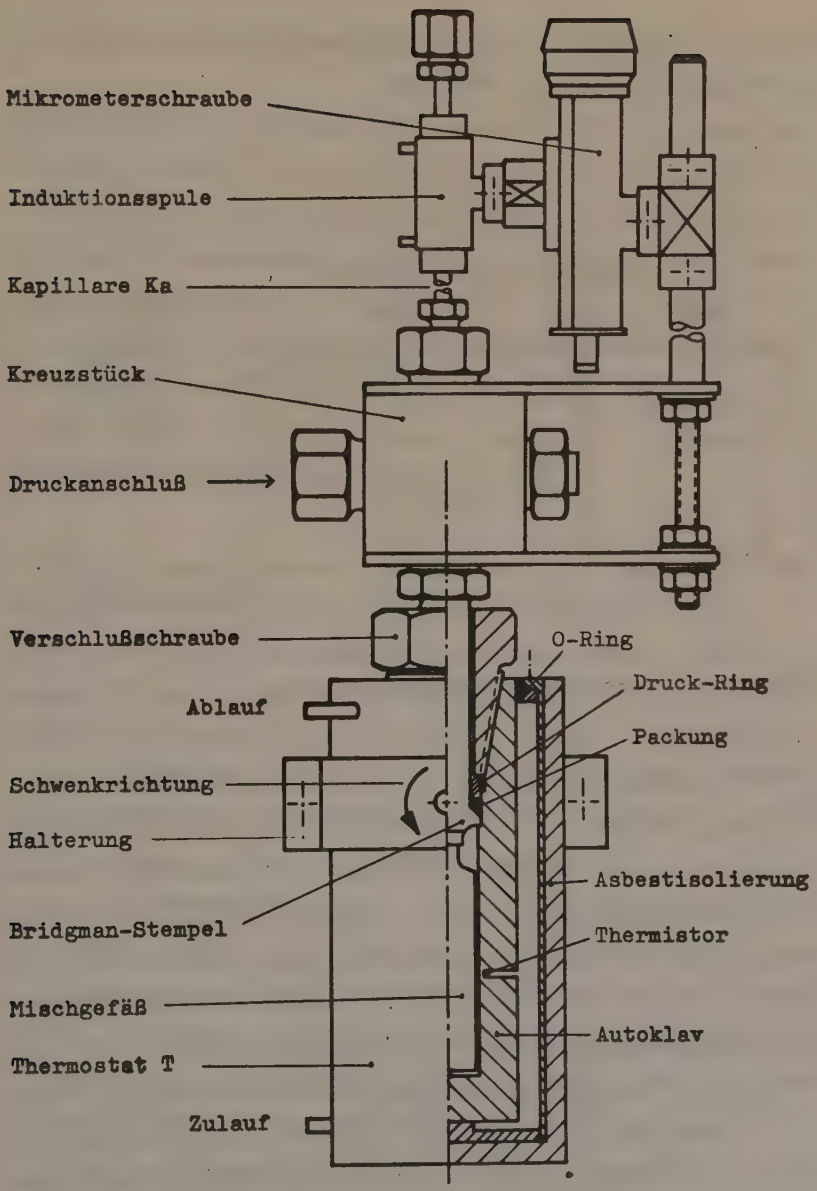


ABBILDUNG 2: Autoklav mit Meßaufsatz

kreuzstück verschraubt, über das der Autoklav an das Druckerzeugungssystem angeschlossen wird.

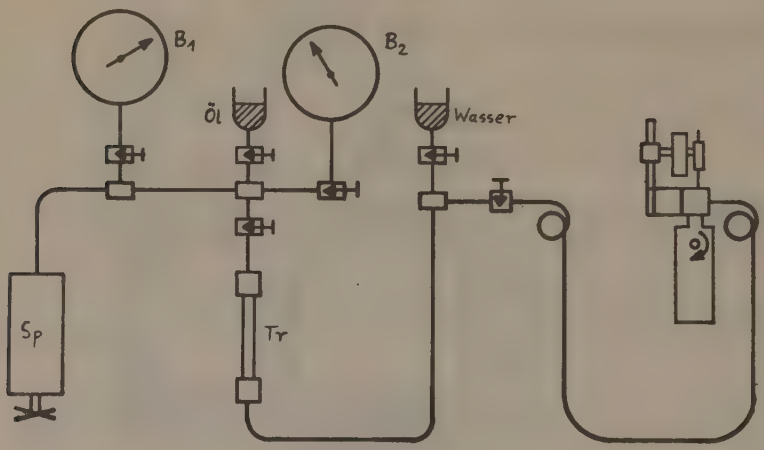


ABBILDUNG 3: Schema der Versuchsanordnung

Abbildung 3 zeigt schematisch die Anordnung zur Druckversorgung und -messung. Der Druck wird in der Spindelpresse Sp erzeugt und in den Bourdonmanometern B_1 und B_2 gemessen (Meßbereich bis 1000 und 3000 bar). Als Zuleitung zum Autoklaven dient eine 1/8-Zoll - Kapillare in Form einer großen Schlaufe, die an ihren beiden Enden zu einer mehrgängigen Spirale gewunden ist. Damit kann man den Autoklaven um 180° schwenken, ohne ihn von der Druckversorgung trennen zu müssen. Als Druckflüssigkeit wird für die Spindelpresse und die Manometer Öl benutzt, für den Autoklaven Wasser; der Übergang zwischen den beiden Flüssigkeiten erfolgt im Trennrohr Tr.

2.4 Induktive Positionsanzeige

Der mit dem Kolben verbundene Draht (Abb. 1) ragt durch den Bridgman - Stempel und das Kreuzstück bis in die Kapillare Ka, auf der die Induktionsspule sitzt (Abb. 2). Die Spule läßt sich mittels einer Mikrometerschraube, die über eine Halterung am Kreuzstück des Autoklaven befestigt ist, verschieben. Sie besteht aus zwei gleichen Teilspulen und bildet zusammen mit zwei Ohmschen Widerständen, einem 5 kHz - Generator und einem Galvanometer, die in einem Meßverstärker vereinigt sind, eine Wheatstonesche Brücke.

Der Draht trägt an seiner Spitze einen 2 cm langen ferromagnetischen Stift, während die Kapillare und der Draht selbst aus nichtferromagnetischem Stahl bestehen. Durch Drehen an der Mikrometerschraube wird dieser Stift in die Mitte zwischen die beiden Teilspulen gebracht und die Brücke am Meßverstärker abgeglichen; die Mikrometerstellung wird notiert. Ändert sich jetzt die Position des Kolbens, verschiebt sich auch der ferromagnetische Stift. Die Induktivität der einen Teilspule wird größer, die der anderen kleiner, wodurch die Brücke verstimmt wird. Die Induktionsspule wird nun soweit verschoben, bis wieder Nullabgleich der Wheatstonebrücke erreicht ist. Die Differenz der neuen Mikrometerstellung zur alten ergibt die gesuchte Änderung der Kolbenposition. Verschiebungen von 5/1000 mm lassen sich schon nachweisen.

2.5 Thermostatisierung

Um Verfälschungen der Messungen durch thermische Expansion des Zelleninhalts zu vermeiden, muß für eine gute Temperaturkonstanz während der gesamten Dauer einer Meßreihe (etwa 6-8 Stunden) gesorgt werden. Diese Aufgabe übernimmt ein Präzisionsthermostat, dessen Badflüssigkeit durch den Messingtopf T (siehe Abb. 2) gepumpt wird und dabei den Autoklaven umspült. Der Präzisionsthermostat ist aus folgenden Teilen zusammengesetzt: einem Kälte - Kleinthermostaten K4R von Lauda, einem Tronac PTC-40 - Temperaturkontrollgerät mit Thermistorfühler und einer 150 W - Glühlampe als Heizung.

Als Badflüssigkeit dient Wasser, dem für die Messungen bei 0 °C 10 % Methanol beigemischt werden. Die in den K4R eingebaute Kältemaschine sorgt bei 0 °C für die nötige Kühlung. Bei 25 °C wird mit Leitungswasser gekünlt, bei 50 und 75 °C braucht man keine zusätzliche Kühlung.

Zur Temperaturkontrolle der Meßzelle wird ein Thermistor benutzt, der sich in einer Sacklochbohrung in halber Höhe des Autklavenmantels etwa 4 mm von der Innenwand entfernt befindet (Abb. 2). Der Thermistor hat bei 25 °C einen Widerstand von etwa 6 kΩ und bildet einen Zweig in einer mit Gleichspannung betriebenen Wheatstonebrücke. Als Anzeigeinstrument für den Brückenabgleich dient ein Digital - Voltmeter. Temperaturänderungen von 10^{-4} K werden schon angezeigt, so daß sich leicht Mischungs- und Kompressionswärmen

nachweisen lassen. Die mit dem Präzisionsthermostaten erreichte Temperaturkonstanz im Autoklaven war bei 25 und 50 °C besser als 0,002 K, bei 0 und 75 °C besser als 0,006 K.

2.6 Beschreibung einer Meßreihe

Zu Beginn einer Meßreihe wurde ein passender O-Ring für den Kolben ausgewählt. Er durfte keine zu große Reibung an der gehonten Rohrinnenwand verursachen, mußte aber noch ausreichend dichten. Sodann wurde der Ringspalt mit Quecksilber gefüllt und der Kolben bis zur Kappe herabgeschoben (vgl. Abb. 1). Zum Einfüllen des Quecksilbers wie auch der anderen Flüssigkeiten wurden Injektionsspritzen benutzt. Dann wurde die Zelle durch eine der Öffnungen Ö zu etwa 2/3 mit Quecksilber gefüllt, durch Anheben des Kolbens etwas Quecksilber in das Rohr gesaugt und die Zelle verschlossen. Die Zelle wurde dann auf den Kopf gestellt und der Kolben wieder bis zur Kappe herabgedrückt, so daß die im Rohr eingeschlossene Luft durch die Injektionsnadel I (Abb. 1) entweichen konnte.

Nun wurde die Zelle völlig mit Quecksilber gefüllt, erneut verschlossen und mit dem Finger ein mäßiger Druck auf den Kolben ausgeübt. Der Kolben durfte weder wesentlich nachgeben (Grund: an der Wandung haftende Luftblasen, die sich durch Klopfen entfernen lassen), noch durfte Quecksilber am O-Ring vorbei nach außen quellen.

Dann wurde eine der Kammern geöffnet und mit einer Injektionsspritze ein bestimmtes Volumen an Quecksilber entnommen.

Die Zelle wurde gewogen, mit einer der beiden Komponenten wieder vollgefüllt, verschlossen, durch Druck auf den Kolben auf Dichtigkeit des Verschlußnippels geprüft und erneut gewogen. Mit der anderen Kammer wurde entsprechend verfahren. Auf diese Weise konnte man jedes beliebige Mischungsverhältnis einstellen, indem man den gewünschten Molenbruch über die Dichten der reinen Komponenten in den Volumenbruch umrechnete und dementsprechend das Volumenverhältnis der aus den beiden Kammern entnommenen Quecksilbermengen wählte. Die genaue Zusammensetzung der Mischung wurde aus den Differenzwägungen berechnet.

Nun wurde die fertig gefüllte Meßzelle, wie in Kap. 2.3 beschrieben, in den Autoklaven eingebaut, an die Spindelpresse angeschlossen und auf den ersten Druck komprimiert, bei dem gemessen werden sollte. Nachdem weitgehend Temperaturkonstanz erreicht war, wurde der Druck nachreguliert, und zwar auf 1/2 bis 1 bar unter den gewünschten Meßdruck. Nach vollständigem Temperaturausgleich wurde die endgültige Druckeinstellung vorgenommen, die Meßbrücke (vgl. Kap. 2.4) abgeglichen und die Mikrometerstellung notiert. Um Reibungseinflüsse weitgehend auszuschalten, wurde die gleiche Prozedur, diesmal von höheren Drücken kommend, wiederholt und der Mittelwert der beiden Messungen zur weiteren Auswertung benutzt. Die beiden Positionsbestimmungen unterschieden sich in der Regel um nicht mehr als 1 bis 2/100 mm; bei größeren Abweichungen wurde die Meßreihe abgebrochen.

Die Kolbenstellung wurde bei Drücken von 100, 500, 1000, 1500, 2000 und 2500 bar bestimmt und bei zwei bis drei Drücken auf ihre Reproduzierbarkeit überprüft.

Zum Mischen wurde der Autoklav einige Male um etwa 180° geschwenkt. Dabei war eine Temperaturänderung zu beobachten, die von der Exzeßenthalpie des untersuchten Systems und der mit der Volumenkontraktion verbundenen Druckabnahme abhängt. Nach dem Temperaturausgleich wurde der Autoklav erneut geschwenkt. Blieb die Kolbenstellung hierbei konstant, waren die Komponenten vollständig vermischt. Nun wurden bei den gleichen Drücken und auf die gleiche Weise wie oben beschrieben die Kolbenpositionen bestimmt. Aus den Differenzen der Positionen vor und nach dem Mischen erhält man die Volumenänderungen in Abhängigkeit vom Druck bei konstanter Zusammensetzung.

Nach Beendigung einer Meßreihe wurde die Zelle entleert, mit Wasser und Aceton gespült und mit einer Wasserstrahlpumpe unter Erwärmen trockengesaugt.

2.7 Reinheit der Substanzen

Die Reinheit der verwendeten organischen Substanzen laut Herstellerangabe ist in der Tabelle auf der folgenden Seite zusammengestellt. Da es sich um gebräuchliche Lösungsmittel handelt, die in sehr guter Qualität im Handel erhältlich sind, wurde auf eine weitere Reinigung verzichtet. Gaschromatographische Untersuchungen ergaben keine nennenswerten

Verunreinigungen. Das Aceton wurde von Baker bezogen, die anderen Substanzen waren von Merck.

Substanz	Spezifikation	Gehalt min., in %	Wasser max., in %
Acetonitril	für die Spektroskopie	99,7	0,03
Aceton	Analyzed Reagent	99,5	0,2
Tetrahydrofuran	für die Spektroskopie	99,7	0,005
Methanol	getrocknet zur Analyse	99,5	0,01
2-Propanol	für die Spektroskopie	99,7	0,05
Pyridin	getrocknet zur Analyse	99,5	0,01
1,2-Äthandiol	zur Analyse	99,5	0,1

Das verwendete Wasser war bidestilliert, das als Trennflüssigkeit dienende Quecksilber einfach destilliert.

3. Meßergebnisse und Auswertung

In den Kapiteln 3.1 bis 3.8 werden die Meßergebnisse für die Exzeßvolumina der acht untersuchten Mischungen mitgeteilt. V_m^E wird nach der im Kapitel 2.1 angegebenen Formel

$$V_m^E = \frac{F \cdot h}{n_1 + n_2} = \frac{F \cdot h \cdot M_1 M_2}{m_1 M_2 + m_2 M_1}$$ berechnet.

$F = 0{,}2152\ cm^2$ ist die Querschnittsfläche des gehonten Rohres, h die Differenz der Stempelstellung vor und nach dem Mischen; M_1 und M_2 sind die Molmassen der Mischungspartner und m_1 und m_2 ihre korrigierten Massen. Die Auftriebskorrektur für die Wägung wird nach der Formel

$$m(\text{korr.}) = m\,(1 + d_L/d - d_L/d_G)$$ berechnet (18), wobei d die Dichte der Flüssigkeit ist, $d_L = 1{,}2 \cdot 10^{-3}\ g/cm^3$ und $d_G = 8{,}4\ g/cm^3$ die Dichten der Luft und der Gewichtstücke bedeuten.

Die zwischen 100 und 2500 bar gemessenen Exzeßvolumina werden graphisch auf 1 bar extrapoliert und mit Literaturwerten bei Atmosphärendruck verglichen. Liegen keine Werte für die Zusammensetzung $x = 0{,}5$ vor, so werden sie aus den veröffentlichten Meßwerten graphisch interpoliert. Aus den V_m^E-Werten erhält man wegen $(\partial G_m^E/\partial p)_{T,x} = V_m^E$ sofort die partiellen Differentialquotienten der Gibbs'schen Exzeßenergien nach dem Druck.

Aus der Auftragung der Exzeßvolumina gegen die Temperatur (Druck als Parameter) wird auf graphischem Wege die Steigung

bei 25 und 50 °C bestimmt (19). Damit erhält man wegen $(\partial S_m^E/\partial p)_{T,x} = -(\partial V_m^E/\partial T)_{p,x}$ die partiellen Differentialquotienten der Exzeßentropie nach dem Druck. Die partiellen Differentialquotienten der Exzeßenthalpie nach dem Druck ergeben sich schließlich aus der Gleichung $(\partial H_m^E/\partial p)_{T,x} = (\partial G_m^E/\partial p)_{T,x} + T(\partial S_m^E/\partial p)_{T,x}$.

Um die Änderungen der Exzeßfunktionen zwischen 1 bar und dem Druck p zu erhalten, müssen die partiellen Differentialquotienten von G_m^E, S_m^E und H_m^E über den Druck integriert werden. Dazu trägt man sie graphisch in Abhängigkeit vom Druck auf und bestimmt mit einem Integrator die Flächen unter den jeweiligen Kurven zwischen 1 und p. Die Ergebnisse werden in den Kapiteln 3.1 bis 3.8 in Tabellenform dargestellt und im Kapitel 4.1 im Zusammenhang diskutiert (Abb. 23 - 26). Die Änderungen der Exzeßfunktionen mit dem Druck werden mit Literaturwerten von H_m^E, G_m^E und S_m^E bei Atmospärendruck verglichen.

3.1 Wasser - Acetonitril

In den Tabellen 1 bis 4 sind die Meßwerte für die molaren Exzeßvolumina der Mischung Wasser - Acetonitril zwischen 100 und 2500 bar bei 0 °C = 273,15 K, 25 °C = 298,15 K, 50 °C = 323,15 K und 75 °C = 348,15 K enthalten. Außerdem enthalten die Tabellen die auf Atmosphärendruck extrapolierten V_m^E - Werte. Ein Vergleich dieser Werte bei 1 bar und 25 °C mit Literaturdaten (20) ergab eine bessere Übereinstimmung als auf 0,01 cm^3/mol (17).

TABELLE 1: Molare Exzeßvolumina V_m^E der Mischung H_2O + CH_3CN (Acetonitril) bei 273,15 K und x=0,500. Wert für 1 bar extrapoliert.

$\frac{p}{bar}$	$\frac{V_m^E}{cm^3 mol^{-1}}$
1	-0,511
100	-0,471
500	-0,350
1000	-0,253
1500	-0,188
2000	-0,135
2500	-0,099

TABELLE 2: Molare Exzeßvolumina V_m^E/cm^3mol^{-1} der Mischung $(1-x)H_2O + xCH_3CN$ (Acetonitril) bei 298,15 K. Werte für 1 bar extrapoliert. (Aus Diplomarbeit Götze übernommen.)

$\frac{p}{bar}$	x=0,044	x=0,099	x=0,200	x=0,301	x=0,400
1	-0,218	-0,392	-0,530	-0,568	-0,555
100	-0,200	-0,361	-0,468	-0,515	-0,500
500	-0,147	-0,270	-0,358	-0,369	-0,349
1000	-0,104	-0,197	-0,259	-0,262	-0,244
1500	-0,074	-0,146	-0,195	-0,194	-0,177
2000	-0,054	-0,110	-0,148	-0,144	-0,128
2500	-0,037	-0,082	-0,114	-0,107	-0,096

$\frac{p}{bar}$	x=0,499	x=0,600	x=0,702	x=0,800	x=0,901
1	-0,512	-0,438	-0,340	-0,208	-0,093
100	-0,459	-0,391	-0,301	-0,186	-0,072
500	-0,313	-0,262	-0,193	-0,107	-0,030
1000	-0,211	-0,172	-0,114	-0,065	-0,011
1500	-0,147	-0,120	-0,073	-0,039	+0,001
2000	-0,104	-0,083	-0,044	-0,025	+0,003
2500	-0,073	-0,056	-0,026	-0,004	+0,009

TABELLE 3: Molare Exzeßvolumina V_m^E/cm^3mol^{-1} der Mischung $(1-x)H_2O + xCH_3CN$ (Acetonitril) bei 323,15 K.
Werte für 1 bar extrapoliert.

p/bar	x=0,049	x=0,100	x=0,200	x=0,300	x=0,400
1	-0,222	-0,363	-0,511	-0,552	-0,564
100	-0,201	-0,329	-0,455	-0,488	-0,492
500	-0,145	-0,234	-0,309	-0,323	-0,310
1000	-0,103	-0,168	-0,212	-0,216	-0,197
1500	-0,076	-0,124	-0,154	-0,151	-0,129
2000	-0,058	-0,096	-0,116	-0,107	-0,088
2500	-0,044	-0,074	-0,086	-0,078	-0,059

p/bar	x=0,500	x=0,600	x=0,700	x=0,800	x=0,900
1	-0,505	-0,429	-0,311	-0,212	-0,109
100	-0,432	-0,356	-0,256	-0,148	-0,069
500	-0,258	-0,195	-0,125	-0,052	-0,016
1000	-0,153	-0,106	-0,058	-0,017	+0,003
1500	-0,097	-0,059	-0,011	+0,008	+0,016
2000	-0,060	-0,029	0,000	+0,018	+0,024
2500	-0,034	-0,008	+0,014	+0,030	+0,029

TABELLE 4: Molare Exzeßvolumina V_m^E/cm^3mol^{-1} der Mischung $(1-x)H_2O + xCH_3CN$ (Acetonitril) bei 348,15 K.
Werte für 1 bar extrapoliert.

p/bar	x=0,100	x=0,200	x=0,300	x=0,400	x=0,500
1	-0,360	-0,512	-0,560	-0,564	-0,518
100	-0,316	-0,438	-0,469	-0,462	-0,414
500	-0,207	-0,268	-0,266	-0,247	-0,198
1000	-0,140	-0,169	-0,156	-0,133	-0,088
1500	-0,101	-0,114	-0,095	-0,076	-0,036
2000	-0,077	-0,078	-0,063	-0,040	-0,007
2500	-0,058	-0,054	-0,038	-0,018	+0,010

p/bar	x=0,600	x=0,699$_9$	x=0,700$_1$	x=0,800	x=0,900
1	-0,412	-0,296	-0,299	-0,160	-0,040
100	-0,318	-0,216	-0,216	-0,110	-0,012
500	-0,127	-0,061	-0,056	-0,007	+0,036
1000	-0,037	+0,008	+0,013	+0,039	+0,055
1500	+0,007	+0,038	+0,041	+0,057	+0,057
2000	+0,026	+0,049	+0,052	+0,060	+0,052
2500	+0,039	+0,056	+0,056	+0,062	+0,052

Abbildung 4 zeigt die Exzeßvolumina als Funktion des Molenbruchs x von Acetonitril bei drei verschiedenen Drücken (100, 1000 und 2500 bar) und drei verschiedenen Temperaturen (25, 50 und 75 °C). Die Exzeßvolumina sind bei niedrigen Drücken für alle Mischungsverhältnisse negativ. Die Minima der $V_m^E(x)$ - Kurven liegen etwa bei $x = 0,3$; bei hohen Acetonitrilkonzentrationen haben die Kurven einen Wendepunkt.

Mit steigendem Druck werden die Exzeßvolumina dem Betrage nach kleiner, die Minima verschieben sich etwas nach der wasserreichen Seite und die Wendepunkte erscheinen stärker ausgeprägt. Auf der acetonitrilreichen Seite kommt es sogar zu einem Vorzeichenwechsel des Exzeßvolumens. Wasser und Acetonitril mischen sich hier unter Volumenzunahme, bei 75 °C und 2500 bar schon beim Molenbruch $x = 0,5$; die $V_m^E(x)$ - Kurve zeigt hier einen S - förmigen Verlauf.

Abbildung 5 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Exzeßvolumina für $x = 0,5$ und den Druck als Parameter. Mit steigender Temperatur werden die Exzeßvolumina mathematisch gesehen größer, d.h. die negativen Exzeßvolumina nehmen dem Betrage nach ab, die positiven Exzeßvolumina zu. Die Steigungen der Kurven sind durchweg positiv.

Tabelle 5 enthält die aus den Steigungen der Abb. 5 bei 25 und 50 °C bestimmten partiellen Differentialquotienten der Exzeßentropie, sowie die partiellen Differentialquotienten der Gibbs'schen Exzeßenergie und der Exzeßenthalpie nach dem Druck.

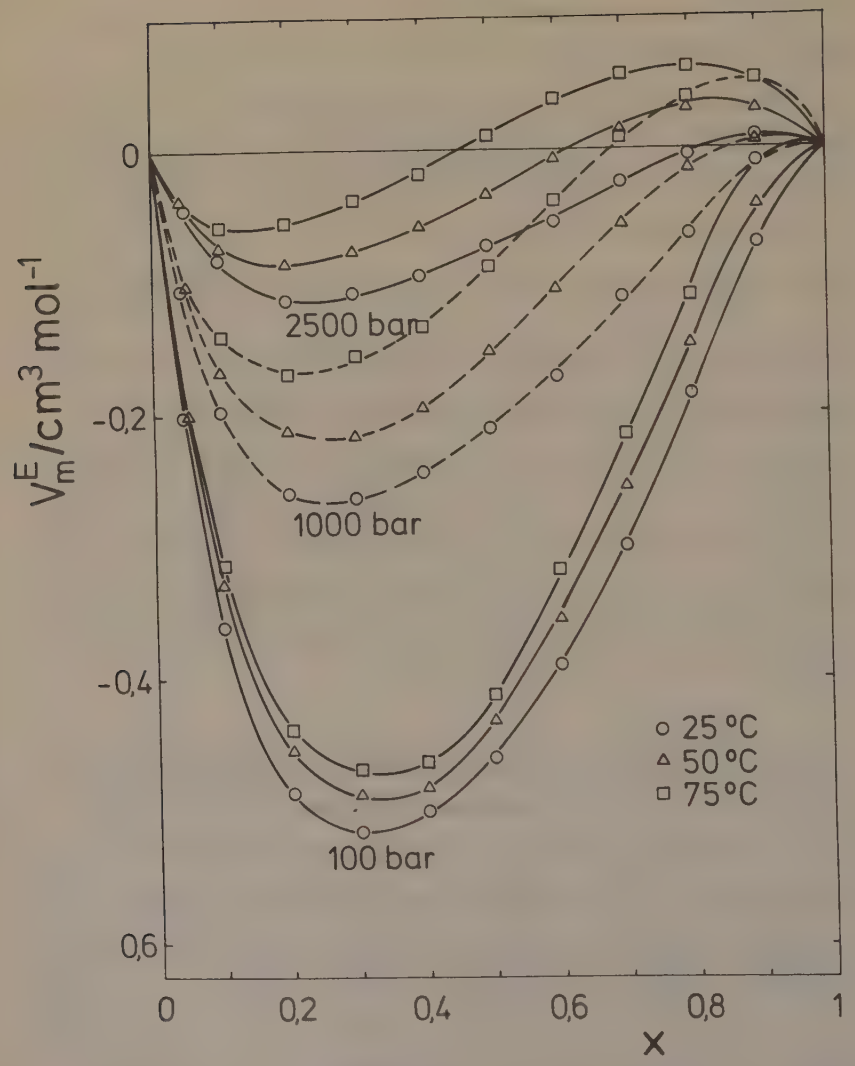


ABBILDUNG 4: Molares Exzeßvolumen V_m^E der Mischung $(1-x)H_2O + xCH_3CN$ (Acetonitril).

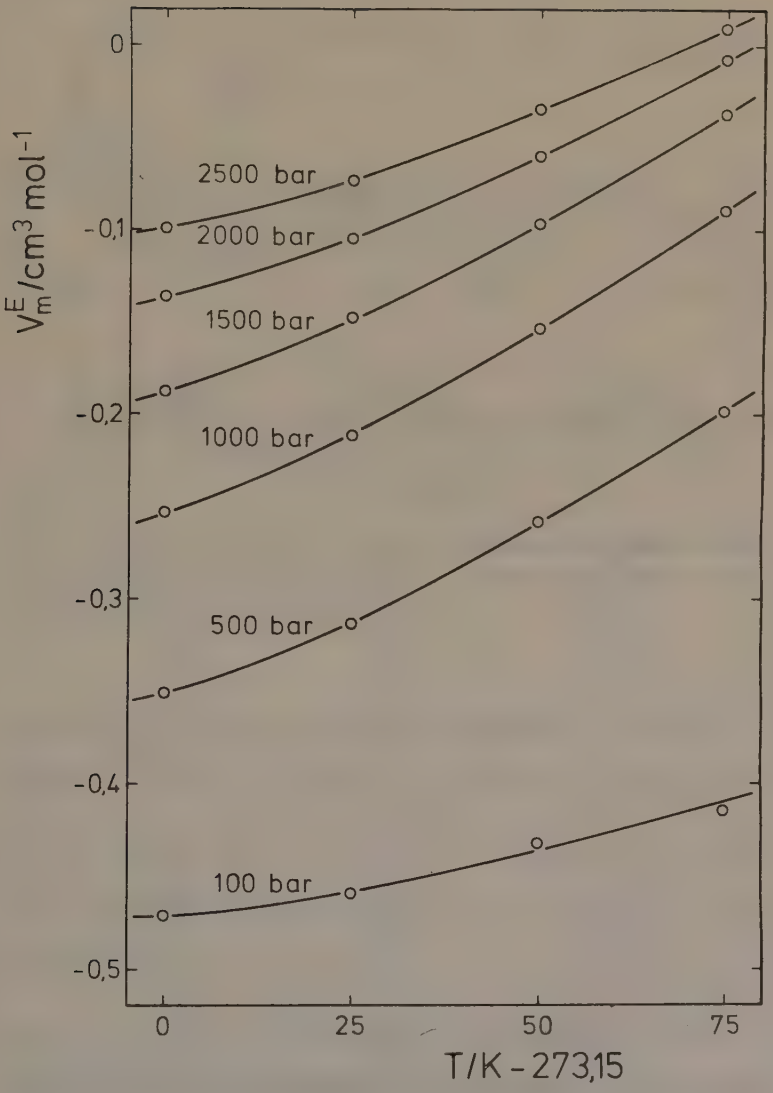


ABBILDUNG 5: Molare Exzeßvolumina V_m^E von H_2O - CH_3CN (Acetonitril) beim Molenbruch x=0,500.

TABELLE 5: Mischung Wasser - Acetonitril beim Molenbruch x=0,500.Partielle Differentialquotienten der Gibbs'schen Exzeßenergie, der Exzeßentropie und der Exzeßenthalpie nach dem Druck.

$\frac{p}{bar}$	$\frac{(\partial G_m^E/\partial p)_{T,x}}{mJ\ mol^{-1}bar^{-1}}$	$\frac{(\partial S_m^E/\partial p)_{T,x}}{\mu J\ K^{-1}mol^{-1}bar^{-1}}$	$\frac{(\partial H_m^E/\partial p)_{T,x}}{mJ\ mol^{-1}bar^{-1}}$
		298,15 K	
1	-51,2	-12	-55
100	-45,9	-76	-69
500	-31,3	-192	-89
1000	-21,1	-200	-81
1500	-14,7	-184	-70
2000	-10,4	-152	-56
2500	- 7,3	-128	-45
		323,15 K	
1	-50,5	0	-50
100	-43,2	-96	-74
500	-25,8	-236	-102
1000	-15,3	-248	- 95
1500	- 9,6	-224	- 82
2000	- 6,0	-200	- 71
2500	- 3,4	-164	- 56

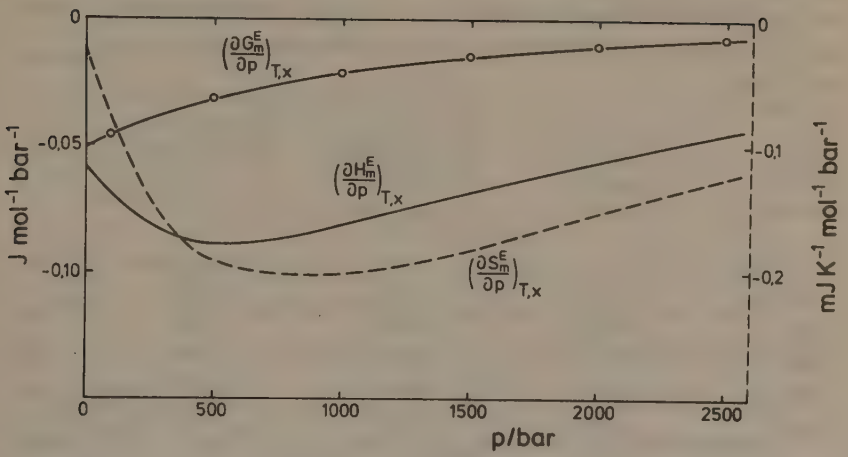


ABBILDUNG 6: Mischung H_2O - CH_3CN(Acetonitril) bei 298,15 K und x = 0,500. Partielle Differentialquotienten der molaren Gibbs'schen Exzeßenergie G_m^E, Exzeßentropie S_m^E und Exzeßenthalpie H_m^E nach dem Druck.

In Abbildung 6 sind die Werte der Tabelle 5 für 25 °C graphisch dargestellt. Bei 50 °C ergibt sich ein ähnlicher Verlauf, der der Übersichtlichkeit halber nicht mit eingezeichnet wurde. Die linke Ordinate ist für die Enthalpie und Gibbs'sche Energie gültig, die rechte (gestrichelt gezeichnet) für die Entropie.

Während die Ableitung der Gibbs'schen Exzeßenergie mit steigendem Druck dem Betrage nach monoton abnimmt, durchlaufen die Ableitungen der Exzeßenthalpie und der Exzeßentropie ein schwaches Minimum. Der größte Druckeinfluß auf G_m^E liegt also bei Atmosphärendruck vor, während sich H_m^E bei

TABELLE 6: Mischung Wasser - Acetonitril beim Molenbruch x=0,500. Differenz der molaren Gibbs'schen Exzeßenergien, Exzeßentropien und Exzeßenthalpien zwischen dem Druck p und 1 bar.

$\frac{p}{bar}$	$\frac{G_m^E(p)-G_m^E(p=1)}{J\ mol^{-1}}$	$\frac{S_m^E(p)-S_m^E(p=1)}{mJ\ K^{-1}mol^{-1}}$	$\frac{H_m^E(p)-H_m^E(p=1)}{J\ mol^{-1}}$
		298,15 K	
500	- 20,1	- 65	- 39
1000	- 32,9	-165	- 83
1500	- 41,9	-260	-120
2000	- 48,2	-344	-152
2500	- 52,6	-414	-177
		323,15 K	
500	- 18,2	- 80	- 44
1000	- 28,1	-204	- 94
1500	- 34,1	-323	-138
2000	- 37,9	-430	-176
2500	- 40,2	-521	-209

etwa 570 bar und S_m^E bei etwa 850 bar am stärksten mit dem Druck ändern.

Tabelle 6 enthält die durch Integration der Tab. 5 und Abb. 6 gewonnenen Differenzen der Exzeßfunktionen zwischen dem Druck p und 1 bar. Alle drei Exzeßfunktionen nehmen mit steigendem Druck ab. Ihr Verlauf ist zusammen mit dem der anderen untersuchten Mischungen in den Abb. 24 bis 26 dargestellt (Kap. 4.1).

In der folgenden Übersicht sind aus der Literatur entnommene Werte der Exzeßfunktionen für 25 °C, 1 atm und x = 0,500 zusammengestellt:

$$H_m^E = +995 \text{ J/mol}$$

$$G_m^E = +1316 \text{ J/mol}$$

$$S_m^E = -1{,}08 \text{ J/K mol}$$

Der H_m^E - Wert wurde einer Arbeit von Morcom und Smith (21) entnommen. G_m^E wurde aus einer Veröffentlichung von Chirikova et al. (22) berechnet: Aus den dort angegebenen Aktivitätskoeffizienten f_i bei 50 und 60 °C wurde gemäß der Gleichung $G_m^E = x_1 \ln f_1 + x_2 \ln f_2$ die Gibbs'sche Exzeßenergie bestimmt und mit den H_m^E - Werten für 25 und 45 °C (22) über die Beziehung $\partial(G_m^E/T)/\partial T = -H_m^E/T^2$ auf 25 °C umgerechnet. Die Exzeßentropie erhält man aus der Gleichung $G_m^E = H_m^E - TS_m^E$.

Die Mischung Wasser - Acetonitril wird also bezüglich der Enthalpie und Gibbsenergie mit steigendem Druck idealer; H_m^E bzw. G_m^E nehmen zwischen 1 und 2500 bar um 10 bzw. 4 % ab. Bezüglich der Entropie aber entfernt sich die Mischung mit steigendem Druck von der Idealität; S_m^E wird dem Betrage nach um 38 % größer.

3.2 Wasser - Aceton

In Tabelle 7 sind die gemessenen molaren Exzeßvolumina der Mischung Wasser - Aceton zwischen 100 und 2500 bar enthalten, zusammen mit den auf 1 bar extrapolierten Werten. Ein Vergleich mit Literaturwerten zeigt, daß diese extrapolierten Werte möglicherweise dem Betrage nach etwas zu klein sind, was an dem - verglichen mit den anderen organischen Substanzen (siehe S.16) - etwas hohem Wassergehalt des verwendeten Acetons liegt. Aus den Meßwerten von Yergovich (23) wurde für 0 °C und x = 1/2 ein Exzeßvolumen von -1,446 cm^3/mol graphisch interpoliert und aus den Daten von Boje (24) bei 25 °C -1,438 cm^3/mol gefunden. Allerdings sind diese Exzeßvolumina nicht direkt gemessen sondern aus vierstelligen

TABELLE 7: Molare Exzeßvolumina V_m^E/cm^3mol^{-1} der Mischung H_2O + $(CH_3)_2CO$ (Aceton) bei x=0,500. Werte für 1 bar extrapoliert.

$\frac{p}{bar}$	273,15 K	298,15 K	323,15 K	348,15 K
1	-1,413	-1,414	-1,476	-1,563
100	-1,311	-1,285	-1,305	-1,320
500	-1,017	-0,948	-0,899	-0,822
1000	-0,793	-0,720	-0,659	-0,566
1500	-0,646	-0,585	-0,520	-0,434
2000	-0,542	-0,485	-0,427	-0,351
2500	-0,459	-0,415	-0,362	-0,324

Dichtedaten berechnet worden, wodurch ihre Genauigkeit auf die 2. Stelle hinter dem Komma beschränkt sein dürfte.

Abbildung 7 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Exzeßvolumina für $x = 0{,}5$. Auffällig ist die bei 100 bar zu beobachtende Abnahme des Exzeßvolumens oberhalb 25 °C. Das führt bei niedrigen Drücken zu positiven partiellen Differentialquotienten der Exzeßentropie, wie in Tabelle 8 zu sehen ist. Die graphische Darstellung der Werte von Tab. 8 für 25 °C findet man in Abbildung 8. Ähnlich wie bei der Mischung Wasser - Acetonitril nimmt die Ableitung der Gibbsschen Exzeßenergie mit steigendem Druck monoton ab, und die Ableitungen der Exzeßenthalpie und Exzeßentropie durchlaufen Minima bei etwa 500 und 900 bar.

Tabelle 9 enthält die durch Integration der Tab. 8 und Abb. 8 gewonnenen Differenzen der Exzeßfunktionen zwischen dem Druck p und 1 bar. Gibbs'sche Exzeßenergie und Exzeßenthalpie nehmen mit steigendem Druck ab. Die Exzeßentropie nimmt zunächst bis 100 bzw. 170 bar (bei 25 bzw. 50 °C) zu, bei höheren Drücken aber wie die beiden anderen Exzeßfunktionen ebenfalls ab. Ihr Verlauf ist zusammen mit dem der anderen untersuchten Mischungen in den Abb. 24 bis 26 dargestellt.

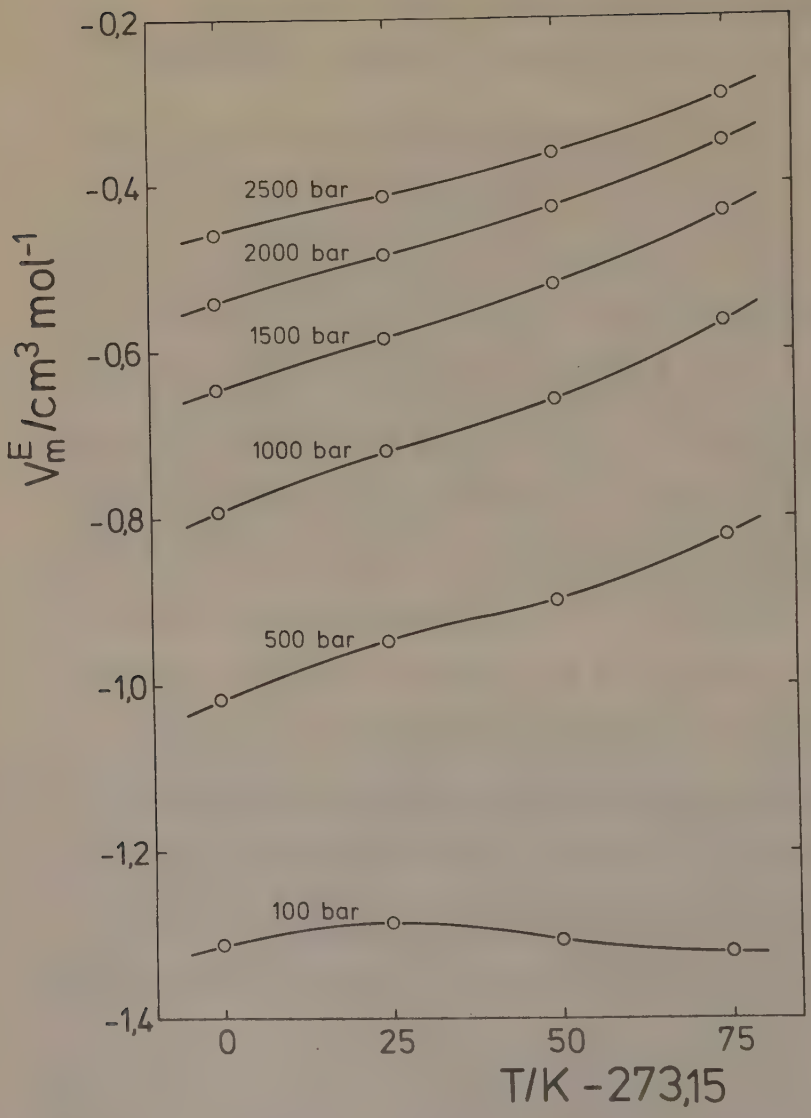


ABBILDUNG 7: Molare Exzeßvolumina V_m^E von H_2O - $(CH_3)_2CO$ (Aceton) beim Molenbruch x=0,500.

TABELLE 8: Mischung Wasser - Aceton beim Molenbruch x=0,500. Partielle Differentialquotienten der Gibbs'schen Exzeßenergie, der Exzeßentropie und der Exzeßenthalpie nach dem Druck.

$\frac{p}{bar}$	$(\partial G_m^E/\partial p)_{T,x}$ / mJ mol^{-1}bar^{-1}	$(\partial S_m^E/\partial p)_{T,x}$ / μJ K^{-1}mol^{-1}bar^{-1}	$(\partial H_m^E/\partial p)_{T,x}$ / mJ mol^{-1}bar^{-1}
		298,15 K	
1	-141,4	+112	-108
100	-128,5	0	-129
500	-94,8	-228	-163
1000	-72,0	-256	-148
1500	-58,5	-248	-132
2000	-48,5	-224	-115
2500	-41,5	-188	- 98
		323,15 K	
1	-147,6	+396	- 20
100	-103,5	+104	- 97
500	-89,9	-232	-165
1000	-65,9	-308	-165
1500	-52,0	-300	-149
2000	-42,7	-264	-128
2500	-36,2	-248	-116

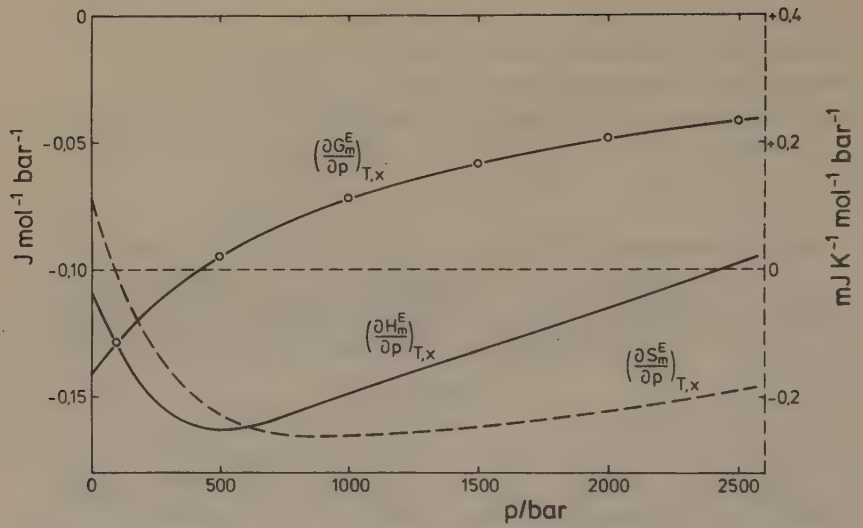


ABBILDUNG 8: Mischung H_2O - $(CH_3)_2CO$ (Aceton) bei 298,15 K und x = 0,500. Partielle Differentialquotienten der molaren Gibbs'schen Exzeßenergie G_m^E, Exzeßentropie S_m^E und Exzeßenthalpie H_m^E nach dem Druck.

In der folgenden Übersicht sind aus der Literatur entnommene Werte der Exzeßfunktionen für 25 °C, 1 atm und x = 0,500 zusammengestellt:

$$H_m^E = -177 \text{ J/mol} \quad (25, 8)$$

$$G_m^E = +1080 \text{ J/mol} \quad (8)$$

$$S_m^E = -4,19 \text{ J/K mol} \quad (8)$$

Zwischen 1 und 2500 bar nimmt also die Gibbs'sche Exzeßenergie um 16,7 % ab; Exzeßenthalpie und -entropie werden dem Betrage nach um 190 und 12,6 % größer.

TABELLE 9: Mischung Wasser - Aceton beim Molenbruch x=0,500. Differenz der molaren Gibbs'schen Exzeßenergien, Exzeßentropien und Exzeßenthalpien zwischen dem Druck p und 1 bar.

p / bar	$G_m^E(p)-G_m^E(p=1)$ / J mol^{-1}	$S_m^E(p)-S_m^E(p=1)$ / mJ K^{-1}mol^{-1}	$H_m^E(p)-H_m^E(p=1)$ / J mol^{-1}
		298,15 K	
100	- 13,5	+ 6	- 12
500	- 57,5	- 52	- 73
1000	- 98,9	-179	-152
1500	-131,3	-306	-222
2000	-157,9	-423	-284
2500	-180,3	-527	-338
		323,15 K	
100	- 13,9	+ 23	- 6
500	- 57,1	- 18	- 64
1000	- 95,7	-160	-147
1500	-125,0	-313	-226
2000	-148,6	-454	-295
2500	-168,2	-581	-356

3.3 Wasser - Tetrahydrofuran

In Tabelle 10 sind die gemessenen molaren Exzeßvolumina der Mischung Wasser - Tetrahydrofuran zwischen 100 und 2500 bar enthalten, zusammen mit den auf 1 bar extrapolierten Werten. Ein Vergleich mit Literaturwerten bei 298,15 K und x = 0,500 zeigt eine sehr gute Übereinstimmung: $V_m^E = -0{,}780$ cm^3/mol (26).

Abbildung 9 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Exzeßvolumina. Mit steigendem Druck und steigender Temperatur werden die Volumenänderungen beim Mischen der beiden Komponenten durchweg geringer. Tabelle 11 enthält die partiellen Differentialquotienten der Exzeßfunktionen, und in Abbildung 10 findet man die graphische Darstellung der Werte aus Tab. 11 für 298,15 K. Der Verlauf der partiellen Ableitungen ist

TABELLE 10: Molare Exzeßvolumina V_m^E/cm^{3}mol^{-1} der Mischung H_2O + C_4H_8O (Tetrahydrofuran) bei x=0,500. Werte für 1 bar extrapoliert.

p / bar	273,15 K	298,15 K	323,15 K	348,15 K
1	-0,853	-0,779	-0,710	-0,678
100	-0,801	-0,719	-0,637	-0,576
500	-0,638	-0,544	-0,449	-0,352
1000	-0,494	-0,405	-0,325	-0,232
1500	-0,397	-0,322	-0,251	-0,167
2000	-0,326	-0,261	-0,195	-0,123
2500	-0,267	-0,212	-0,157	-0,097

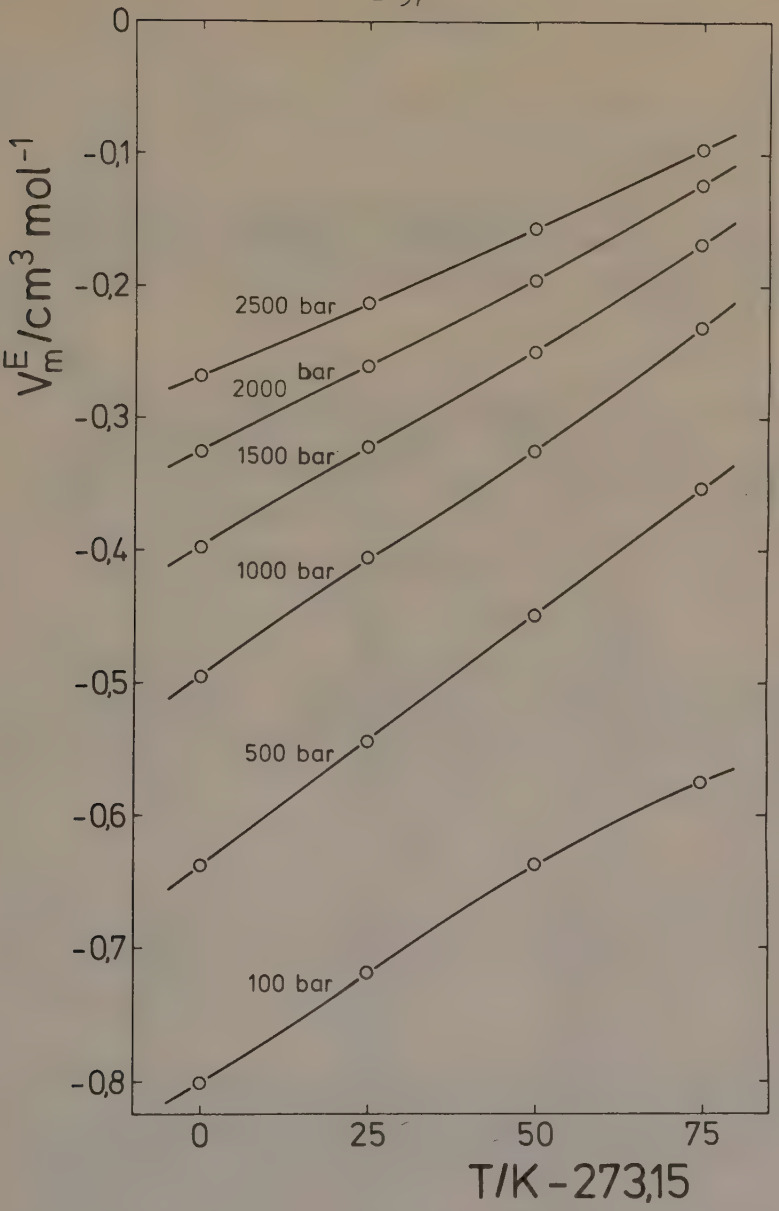


ABBILDUNG 9: Molare Exzeßvolumina V_m^E von H_2O - C_4H_8O (Tetrahydrofuran) beim Molenbruch x=0,500.

TABELLE 11: Mischung Wasser - Tetrahydrofuran beim Molenbruch x=0,500. Partielle Differentialquotienten der Gibbsschen Exzeßenergie, der Exzeßentropie und der Exzeßenthalpie nach dem Druck.

$\frac{p}{bar}$	$(\partial G^E_m/\partial p)_{T,x}$ / mJ mol^{-1}bar^{-1}	$(\partial S^E_m/\partial p)_{T,x}$ / μJ K^{-1}mol^{-1}bar^{-1}	$(\partial H^E_m/\partial p)_{T,x}$ / mJ mol^{-1}bar^{-1}
		298,15 K	
1	-77,8	-300	-167
100	-71,9	-328	-170
500	-54,4	-380	-168
1000	-40,5	-338	-141
1500	-32,2	-292	-119
2000	-26,1	-260	-104
2500	-21,2	-224	- 88
		323,15 K	
1	-71,4	-192	-133
100	-63,7	-288	-157
500	-44,9	-384	-169
1000	-32,5	-352	-146
1500	-25,1	-304	-123
2000	-19,5	-270	-107
2500	-15,6	-234	- 91

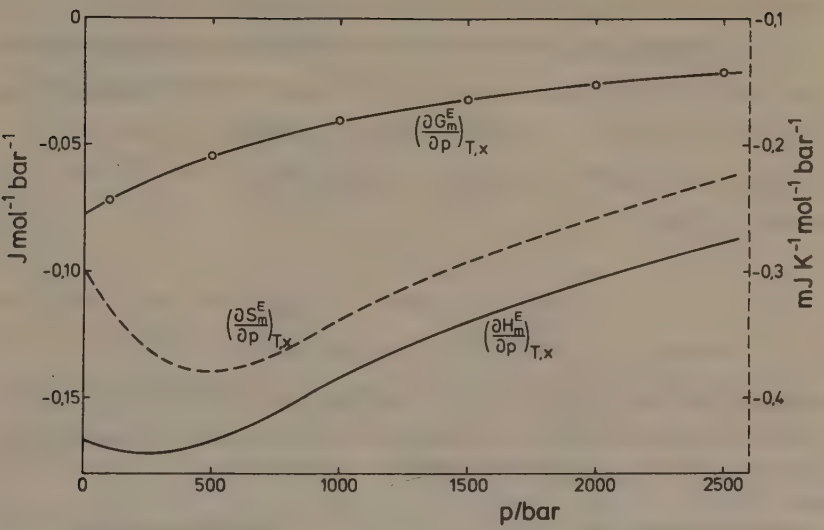


ABBILDUNG 10: Mischung H_2O - C_4H_8O (Tetrahydrofuran) bei 298,15 K und x = 0,500. Partielle Differentialquotienten der molaren Gibbs'schen Exzeßenergie G_m^E, Exzeßentropie S_m^E und Exzeßenthalpie H_m^E nach dem Druck.

ähnlich wie bei den schon besprochenen Systemen. Die Minima der partiellen Ableitungen der Exzeßenthalpie und -entropie liegen bei 250 und 500 bar.

Für Wasser - Tetrahydrofuran - Mischungen liegen Literaturwerte der partiellen Differentialquotienten bei 1 atm, 298,15 K und x = 0,500 vor (26):

$\partial S_m^E/\partial p = -3,0\ 10^{-4}$ J/K mol bar und $\partial H_m^E/\partial p = -0,168$ J/mol bar

Ein Vergleich mit Tab. 11 zeigt eine sehr gute Übereinstimmung.

Tabelle 12 enthält die durch Integration der Tab. 11 und Abb. 10 gewonnenen Differenzen der Exzeßfunktionen zwischen dem Druck p und 1 bar. Alle drei Exzeßfunktionen nehmen mit steigendem Druck ab. Ihr Verlauf ist zusammen mit dem der anderen untersuchten Mischungen in den Abb. 24 bis 26 dargestellt (Kap. 4.1).

TABELLE 12: Mischung Wasser - Tetrahydrofuran beim Molenbruch x=0,500. Differenz der molaren Gibbs'schen Exzeßenergien, Exzeßentropien und Exzeßenthalpien zwischen dem Druck p und 1 bar.

p / bar	$G_m^E(p)-G_m^E(p=1)$ / J mol^{-1}	$S_m^E(p)-S_m^E(p=1)$ / mJ K^{-1}mol^{-1}	$H_m^E(p)-H_m^E(p=1)$ / J mol^{-1}
		298,15 K	
100	- 7,5	- 31	- 17
500	- 32,5	-177	- 85
1000	- 56,2	-358	-163
1500	- 74,3	-516	-228
2000	- 88,7	-653	-284
2500	-100,5	-774	-332
		323,15 K	
100	- 6,8	- 24	- 15
500	- 28,0	-166	- 82
1000	- 47,0	-352	-161
1500	- 61,3	-515	-228
2000	- 72,2	-658	-285
2500	- 80,9	-784	-334

In der folgenden Übersicht sind aus der Literatur entnommene Werte der Exzeßfunktionen für 298,15 K, 1 atm und x = 0,500 zusammengestellt:

$$H_m^E = -225 \text{ J/mol} \quad (26)$$

$$G_m^E = +1406 \text{ J/mol} \quad (27)$$

$$S_m^E = -5,43 \text{ J/K mol} \quad (27)$$

Die Gibbs'sche Exzeßenergie nimmt also zwischen 1 und 2500 bar um rund 7 % ab; Exzeßenthalpie und -entropie werden im gleichen Druckbereich um etwa 150 und 6% dem Betrage nach größer.

3.4 Wasser - Methanol

In Tabelle 13 sind die gemessenen molaren Exzeßvolumina der Mischung Wasser - Methanol zwischen 100 und 2500 bar enthalten, zusammen mit den auf 1 bar extrapolierten Werten. Ein Vergleich mit Literaturdaten bei 1 atm und x = 1/2 zeigt eine recht gute Übereinstimmung. Yergovich (23) findet bei 273,15 K $V_m^E = -0,974$ cm^3/mol, McGlashan (28) und Mikhail (29) erhalten bei 298,15 K $V_m^E = -0,998$ cm^3/mol.

Abbildung 11 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Exzeßvolumina. Bei konstanter Temperatur nimmt V_m^E wie bei den anderen Mischungen mit steigendem Druck dem Betrage nach ab. Bei festgehaltenem Druck jedoch bleibt das Exzeßvolumen mit steigender Temperatur nahezu konstant oder nimmt sogar bei 100 und 1 bar dem Betrage nach zu.

TABELLE 13: Molare Exzeßvolumina V_m^E/cm^3mol^{-1} der Mischung H_2O + CH_3OH (Methanol) bei x=0,500. Werte für 1 bar extrapoliert.

$\frac{p}{bar}$	273,15 K	298,15 K	323,15 K	348,15 K
1	-0,977	-0,988	-1,031	-1,084
100	-0,894	-0,896	-0,920	-0,943
500	-0,650	-0,638	-0,635	-0,614
1000	-0,466	-0,458	-0,449	-0,423
1500	-0,345	-0,345	-0,340	-0,317
2000	-0,263	-0,268	-0,264	-0,249
2500	-0,200	-0,220	-0,214	-0,200

Tabelle 14 enthält die partiellen Differentialquotienten der Exzeßfunktionen, und in Abbildung 12 findet man die graphische Darstellung der Werte aus Tab. 14 für 298,15 K. Die partielle Ableitung der Gibbs'schen Exzeßenergie ist wie bei den schon besprochenen Systemen monoton steigend; die partielle Ableitung der Exzeßenthalpie durchläuft bei etwa 190 bar (298,15 K) bzw. bei 430 bar (323,15 K) ein Minimum. Der erste Nulldurchgang des partiellen Differentialquotienten von S_m^E bei 290 bar und 298,15 bzw. 323,15 K bedeutet, daß die Exzeßentropie an dieser Stelle ein Maximum bezüglich des Druckes aufweist. Bei 298,15 K tritt noch ein zweiter Nulldurchgang bei 1800 bar auf; d.h. S_m^E durchläuft dort ein Minimum. Der Wendepunkt der $S_m^E(p)$ - Kurve liegt bei 850 bar, dem Minimum der partiellen Ableitung von S_m^E.

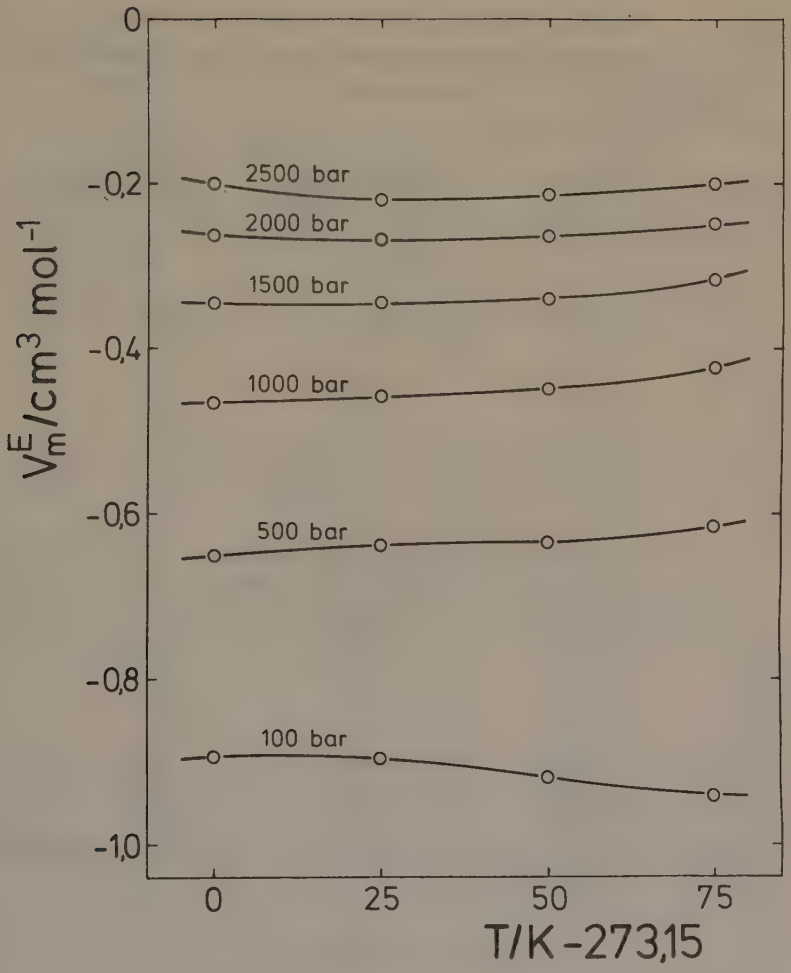


ABBILDUNG 11: Molare Exzeßvolumina V_m^E von H_2O - CH_3OH (Methanol) beim Molenbruch x=0,500.

TABELLE 14: Mischung Wasser - Methanol beim Molenbruch x=0,500. Partielle Differentialquotienten der Gibbs'schen Exzeßenergie, der Exzeßentropie und der Exzeßenthalpie nach dem Druck.

$\frac{p}{bar}$	$(\partial G_m^E/\partial p)_{T,x}$ / mJ mol^{-1}bar^{-1}	$(\partial S_m^E/\partial p)_{T,x}$ / μJ K^{-1}mol^{-1}bar^{-1}	$(\partial H_m^E/\partial p)_{T,x}$ / mJ mol^{-1}bar^{-1}
		298,15 K	
1	-99,4	+104	-68
100	-90,2	+ 40	-78
500	-63,8	- 20	-70
1000	-45,8	- 32	-55
1500	-34,5	- 8	-37
2000	-26,8	+ 4	-26
2500	-22,0	+ 24	-15
		323,15 K	
1	-102,9	+180	-45
100	-92,0	+ 76	-67
500	-63,5	- 40	-76
1000	-44,9	- 60	-64
1500	-34,0	- 40	-47
2000	-26,4	- 40	-39
2500	-21,4	- 48	-37

Tabelle 15 enthält die durch Integration der Tab. 14 und Abb. 12 gewonnenen Differenzen der Exzeßfunktionen zwischen dem Druck p und 1 bar. Ihr Verlauf bei 298,15 K ist zusammen mit dem der anderen untersuchten Mischungen in den Abb. 24 bis 26 dargestellt (Kap. 4.1).

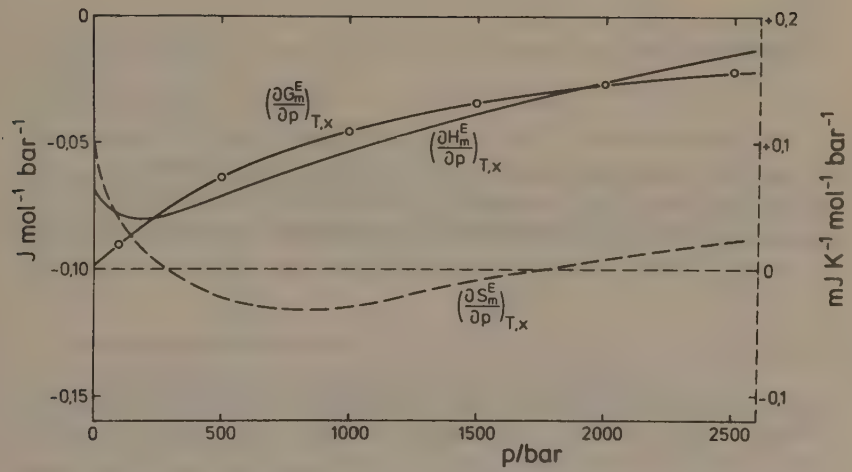


ABBILDUNG 12: Mischung H_2O - CH_3OH (Methanol) bei 298,15 K und x = 0,500. Partielle Differentialquotienten der molaren Gibbs'schen Exzeßenergie G_m^E, Exzeßentropie S_m^E und Exzeßenthalpie H_m^E nach dem Druck.

In der folgenden Übersicht sind aus der Literatur entnommene Werte der Exzeßfunktionen für 298,15 K, 1 atm und x = 0,500 zusammengestellt:

$$H_m^E = -778 \text{ J/mol} \quad (30)$$

$$G_m^E = +305 \text{ J/mol} \quad (28)$$

$$S_m^E = -3,64 \text{ J/K mol} \quad (30)$$

Ein Vergleich mit Tab. 15 zeigt, daß die Gibbs'sche Exzeßenergie zwischen 1 und 2500 bar um 37 % abnimmt; die Exzeßenthalpie wird dem Betrage nach um 15 % größer und die Exzeßentropie um lediglich 0,3 %.

TABELLE 15: Mischung Wasser - Methanol beim Molenbruch x=0,500. Differenz der molaren Gibbs'schen Exzeßenergien, Exzeßentropien und Exzeßenthalpien zwischen dem Druck p und 1 bar.

p / bar	$G_m^E(p)-G_m^E(p=1)$ / J mol^{-1}	$S_m^E(p)-S_m^E(p=1)$ / mJ K^{-1}mol^{-1}	$H_m^E(p)-H_m^E(p=1)$ / J mol^{-1}
		298,15 K	
500	- 39,5	+ 7	- 38
1000	- 66,6	- 8	- 69
1500	- 86,5	-19	- 92
2000	-101,6	-20	-108
2500	-113,6	-12	-119
		323,15 K	
500	- 40,5	+13	- 36
1000	- 66,9	-16	- 71
1500	- 86,5	-41	- 99
2000	-101,3	-61	-120
2500	-113,2	-82	-139

3.5 Wasser - Äthanol

In den Tabellen 16 und 17 sind die gemessenen molaren Exzeßvolumina der Mischung Wasser - Äthanol zwischen 100 und 2500 bar enthalten, zusammen mit den auf 1 bar extrapolierten Werten. Die Exzeßvolumina der Tab. 16 sind in Abbildung 13 graphisch in Abhängigkeit vom Molenbruch dargestellt. Abbildung 14 zeigt die Temperaturabhängigkeit von V_m^E bei

TABELLE 16: Molare Exzeßvolumina V_m^E/cm^3mol^{-1} der Mischung $(1-x)H_2O + xC_2H_5OH$ (Äthanol) bei 323,15 K. Die Werte für 1 bar sind extrapoliert.

p/bar	x=0,100	x=0,200	x=0,300	x=0,400	x=0,500
1	-0,490	-0,798	-0,940	-0,991	-0,975
100	-0,442	-0,720	-0,850	-0,895	-0,878
500	-0,308	-0,516	-0,617	-0,650	-0,635
1000	-0,212	-0,378	-0,460	-0,492	-0,480
1500	-0,151	-0,293	-0,364	-0,393	-0,387
2000	-0,108	-0,231	-0,299	-0,328	-0,325
2500	-0,077	-0,182	-0,249	-0,277	-0,275

p/bar	x=0,600	x=0,700	x=0,800	x=0,898
1	-0,909	-0,778	-0,586	-0,341
100	-0,811	-0,694	-0,524	-0,303
500	-0,579	-0,493	-0,374	-0,210
1000	-0,442	-0,374	-0,282	-0,159
1500	-0,356	-0,303	-0,229	-0,118
2000	-0,302	-0,256	-0,195	-0,110
2500	-0,261	-0,223	-0,169	-0,091

TABELLE 17: Molare Exzeßvolumina V_m^E/cm^3mol^{-1} der Mischung H_2O + C_2H_5OH (Äthanol) bei x=0,500. Werte für 1 bar extrapoliert.

$\frac{p}{bar}$	273,15 K	298,15 K	348,15 K
1	-1,118	-1,033	-0,912
100	-1,045	-0,951	-0,794
500	-0,828	-0,725	-0,529
1000	-0,657	-0,562	-0,373
1500	-0,539	-0,460	-0,298
2000	-0,453	-0,382	-0,244
2500	-0,384	-0,328	-0.207

x = 0,500 mit dem Druck als Parameter. Wie aus den Abbildungen ersichtlich ist, werden die Exzeßvolumina mit steigendem Druck und mit steigender Temperatur dem Betrage nach kleiner. Die $V_m^E(x)$ - Kurve weist einen Wendepunkt auf der wasserreichen Seite auf, der mit zunehmendem Druck stärker in Erscheinung tritt.

Vergleicht man die Werte der Tab. 16 und 17 für 1 bar und x = 0,500 mit Literaturdaten (31, 32) zwischen 0 und 40 °C so sind die extrapolierten Exzeßvolumina dem Betrage nach um 0,040 (0 °C) bis 0,032 cm^3/mol (40 °C) kleiner als die Literaturwerte. Es konnten in der Literatur keine direkten Messungen für V_m^E gefunden werden, so daß die Exzeßvolumina aus den veröffentlichten Dichtedaten berechnet wurden. Dabei dürfte es sich aber um recht zuverlässige Daten handeln,

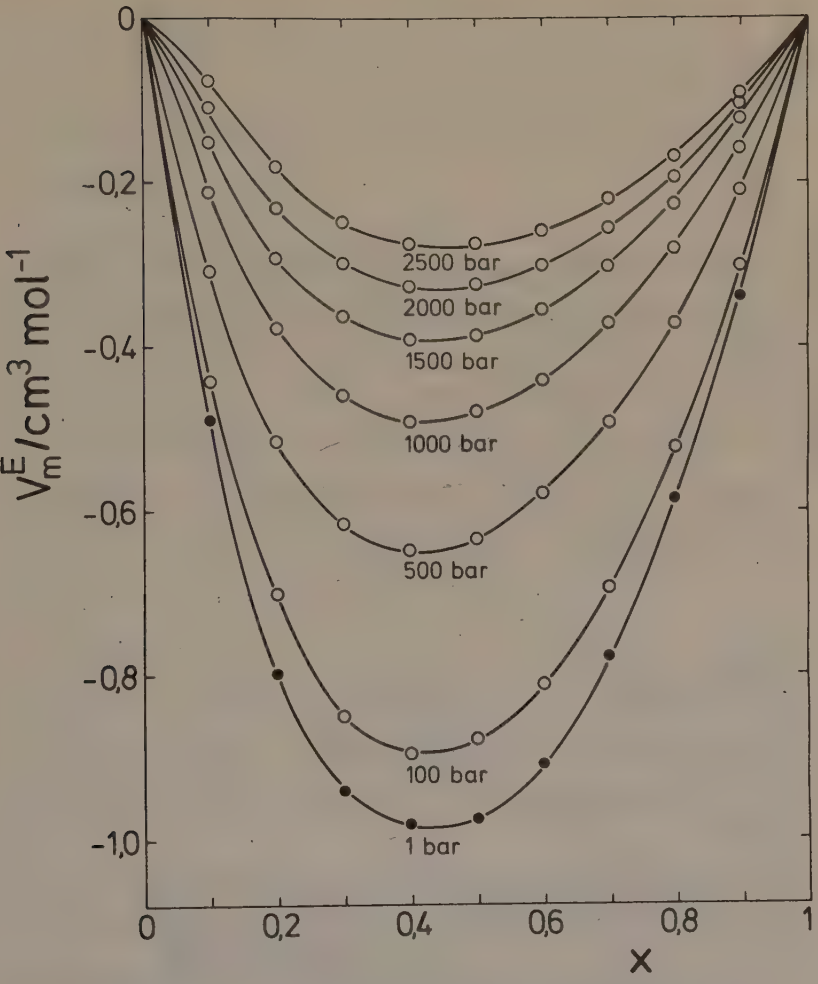


ABBILDUNG 13: Molares Exzeßvolumen V_m^E der Mischung $(1-x)H_2O + xC_2H_5OH$ (Äthanol) bei 323,15 K. Die Werte für 1 bar sind extrapoliert.

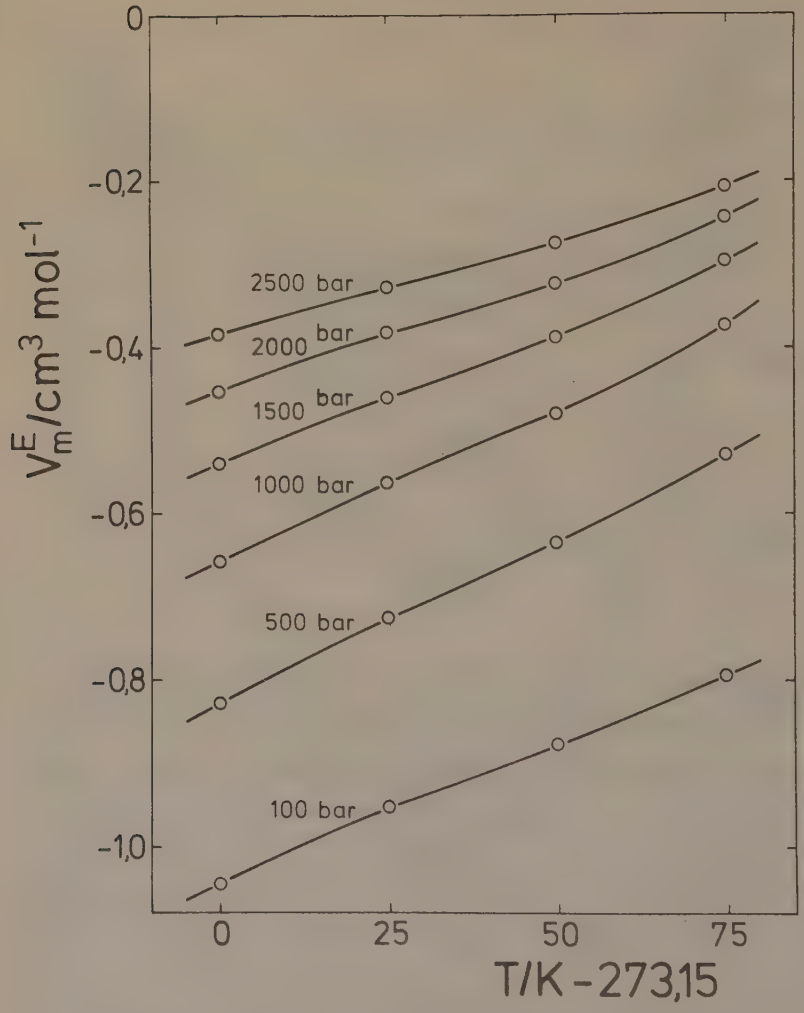


ABBILDUNG 14: Molare Exzeßvolumina V_m^E von H_2O - C_2H_5OH (Äthanol) beim Molenbruch x=0,500.

da die Dichten der Wasser - Äthanol - Mischungen von den Monopolbehörden benutzt werden, um den Alkoholgehalt von Branntwein zu bestimmen und die Alkoholsteuer dafür zu berechnen.

Der Grund für die Abweichung der eigenen Meßwerte dürfte in dem Wassergehalt des verwendeten Alkohols liegen. Eine gaschromatographische Analyse ergab ein Peakflächenverhältnis Äthanol zu Wasser von 99,4 zu 0,6 %. Zur weiteren Auswertung wurden die Exzeßvolumina für x = 1/2 und 298,15 bzw. 323,15 K bezüglich dieses Wassergehalts korrigiert und sind in Tabelle 18 als partielle Differentialquotienten der Gibbsschen Exzeßenergie zu finden.

Abbildung 15 zeigt die graphische Darstellung der Werte aus Tabelle 18 für 298,15 K. $\partial G^E_m/\partial p$ nimmt mit steigendem Druck dem Betrage nach ab, $\partial S^E_m/\partial p$ und $\partial H^E_m/\partial p$ durchlaufen Minima bei etwa 500 und 150 bar.

Tabelle 19 enthält die durch Integration erhaltenen Differenzen der Exzeßfunktionen bei 298,15 und 323,15 K zwischen dem Druck p und 1 bar. Ihr Verlauf ist zusammen mit dem der anderen untersuchten Mischungen in den Abbildungen 24 bis 26 dargestellt (Kap. 4.1).

TABELLE 18: Mischung Wasser - Athanol beim Molenbruch x=0,500. Partielle Differentialquotienten der Gibbs'schen Exzeßenergie, der Exzeßentropie und der Exzeßenthalpie nach dem Druck.

$\frac{p}{bar}$	$(\partial G_m^E/\partial p)_{T,x}$ / mJ mol^{-1}bar^{-1}	$(\partial S_m^E/\partial p)_{T,x}$ / μJ K^{-1}mol^{-1}bar^{-1}	$(\partial H_m^E/\partial p)_{T,x}$ / mJ mol^{-1}bar^{-1}
		298,15 K	
1	-106,7	-275	-189
100	- 98,1	-320	-194
500	- 74,3	-376	-186
1000	- 57,6	-352	-161
1500	- 47,2	-296	-135
2000	- 39,2	-244	-112
2500	- 33,6	-208	- 96
		323,15 K	
1	-100,7	-233	-176
100	- 90,7	-304	-189
500	- 65,3	-392	-192
1000	- 49,4	-364	-167
1500	- 39,9	-308	-139
2000	- 33,5	-260	-118
2500	- 28,3	-232	-103

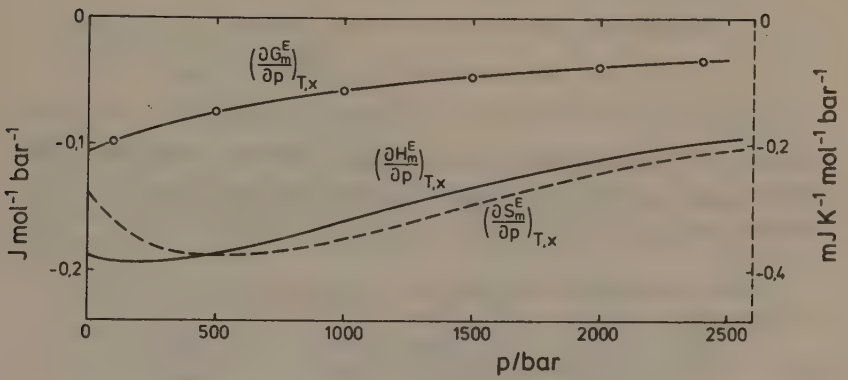


ABBILDUNG 15: Mischung H_2O - C_2H_5OH (Athanol) bei 298,15 K und x = 0,500. Partielle Differentialquotienten der molaren Gibbs'schen Exzeßenergie G_m^E, Exzeßentropie S_m^E und Exzeßenthalpie H_m^E nach dem Druck.

In der folgenden Übersicht sind aus der Literatur entnommene Werte der Exzeßfunktionen für 298,15 K, 1 atm und x = 0,500 zusammengestellt:

$$H_m^E = -400 \text{ J/mol} \quad (14)$$

$$G_m^E = +742 \text{ J/mol} \quad (30)$$

$$S_m^E = -3,83 \text{ J/K mol} \quad (30)$$

Ein Vergleich mit Tab. 19 zeigt, daß die Gibbs'sche Exzeßenergie zwischen 1 und 2500 bar um 19 % abnimmt; die Exzeßenthalpie wird dem Betrage nach um 93 % größer und die Exzeßentropie um 20 %.

TABELLE 19: Mischung Wasser - Äthanol beim Molenbruch x=0,500. Differenz der molaren Gibbs'schen Exzeßenergien, Exzeßentropien und Exzeßenthalpien zwischen dem Druck p und 1 bar.

p / bar	$G_m^E(p)-G_m^E(p=1)$ / J mol^{-1}	$S_m^E(p)-S_m^E(p=1)$ / mJ K^{-1}mol^{-1}	$H_m^E(p)-H_m^E(p=1)$ / J mol^{-1}
		298,15 K	
100		- 30	- 19
500	- 44,4	-175	- 96
1000	- 77,0	-360	-184
1500	-102,8	-522	-258
2000	-124,1	-657	-319
2500	-140,7	-770	-371
		323,15 K	
100		- 27	- 18
500	- 40,2	-172	- 96
1000	- 68,4	-365	-187
1500	- 90,4	-533	-264
2000	-109,1	-675	-328
2500	-123,6	-797	-382

3.6 Wasser - 2-Propanol

In Tabelle 20 sind die gemessenen molaren Exzeßvolumina der Mischung Wasser - 2-Propanol zwischen 100 und 2500 bar und die auf 1 bar extrapolierten Werte enthalten. Abbildung 16 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Meßwerte mit dem Druck als Parameter. Wie man sieht, werden die Exzeßvolumina mit steigendem Druck und zunehmender Temperatur wie bei den meisten anderen untersuchten Mischungen dem Betrage nach kleiner.

Ein Vergleich mit Literaturdaten bei 1 atm und 298 K zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Aus den Meßwerten von Wilson und Simons (33) und Chu und Thompson (34) erhält man für

TABELLE 20: Molare Exzeßvolumina V_m^E/cm^3mol^{-1} der Mischung H_2O + $(CH_3)_2CHOH$ (2-Propanol) bei x=0,500. Werte für 1 bar extrapoliert.

p / bar	273,15 K	298,15 K	323,15 K	348,15 K
1	-1,058	-0,928	-0,851	-0,811
100	-0,989	-0,855	-0,754	-0,681
500	-0,793	-0,660	-0,531	-0,426
1000	-0,645	-0,525	-0,404	-0,301
1500	-0,544	-0,439	-0,328	-0,237
2000	-0,468	-0,374	-0,279	-0,195
2500	-0,407	-0,331	-0,241	-0,167

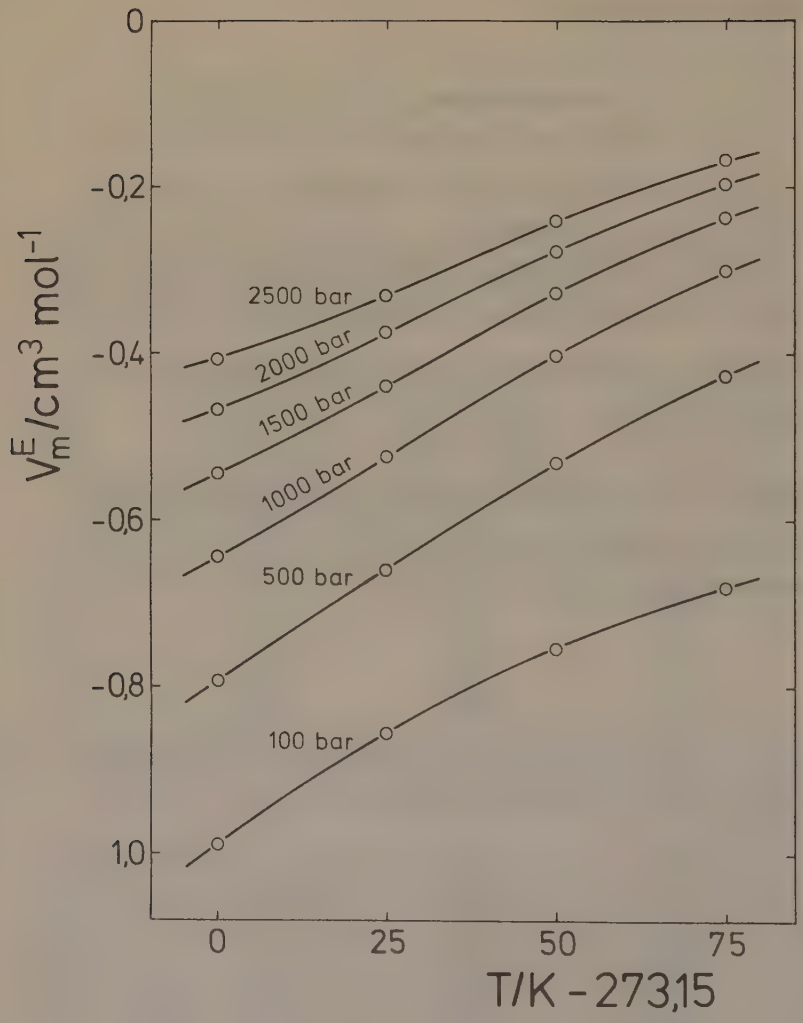


ABBILDUNG 16: Molare Exzeßvolumina V_m^E von H_2O - $(CH_3)_2CHOH$ (2-Propanol) beim Molenbruch x=0,500.

$x = 1/2$ ein Exzeßvolumen von -0,932 cm^3/mol, also eine Abweichung von nur 0,004 cm^3/mol zum extrapolierten Wert der Tabelle 20.

Tabelle 21 enthält die partiellen Differentialquotienten der Exzeßfunktionen und Abbildung 17 zeigt die graphische Darstellung dieser Werte für 298,15 K. Die partiellen Ableitungen haben der Form nach einen ähnlichen Verlauf wie die bisher besprochenen Mischungen: monotoner Anstieg der Ableitung der Gibbs'schen Exzeßenergie und Minima in den Ableitungen der Exzeßenthalpie und -entropie. Das bedeutet, G_m^E ändert sich am stärksten bei Atmosphärendruck, H_m^E und S_m^E ändern sich am stärksten bei etwa 250 bzw. 450 bar, den Drücken in den Minima der Kurven von Abb. 17.

Tabelle 22 enthält die Differenzen der Exzeßfunktionen zwischen dem Druck p und Atmosphärendruck. Eine graphische Darstellung der Werte für 298,15 K findet man in den Abbildungen 24 bis 26 (Kap. 4.1).

Die folgende Zusammenstellung enthält aus der Literatur entnommene Werte der Exzeßfunktionen für 298,15 K, 1 atm und $x = 0{,}500$ (30):

$$H_m^E = +27{,}5 \text{ J/mol}$$

$$G_m^E = +948 \text{ J/mol}$$

$$S_m^E = -3{,}09 \text{ J/K mol}$$

Ein Vergleich mit Tab. 22 zeigt, daß die Gibbs'sche Exzeß-

TABELLE 21: Mischung Wasser - 2-Propanol beim Molenbruch x=0,500.Partielle Differentialquotienten der Gibbs'schen Exzeßenergie, der Exzeßentropie und der Exzeßenthalpie nach dem Druck.

$\frac{p}{bar}$	$(\partial G_m^E/\partial p)_{T,x}$ / mJ mol^{-1}bar^{-1}	$(\partial S_m^E/\partial p)_{T,x}$ / μJ K^{-1}mol^{-1}bar^{-1}	$(\partial H_m^E/\partial p)_{T,x}$ / mJ mol^{-1}bar^{-1}
		298,15 K	
1	-92,8	-340	-194
100	-85,5	-468	-225
500	-66,0	-528	-223
1000	-52,5	-500	-202
1500	-43,9	-444	-176
2000	-37,5	-392	-154
2500	-33,1	-340	-134
		323,15 K	
1	-85,1	-228	-159
100	-75,4	-348	-188
500	-53,1	-472	-206
1000	-40,3	-452	-186
1500	-32,8	-420	-169
2000	-27,9	-368	-147
2500	-24,1	-336	-133

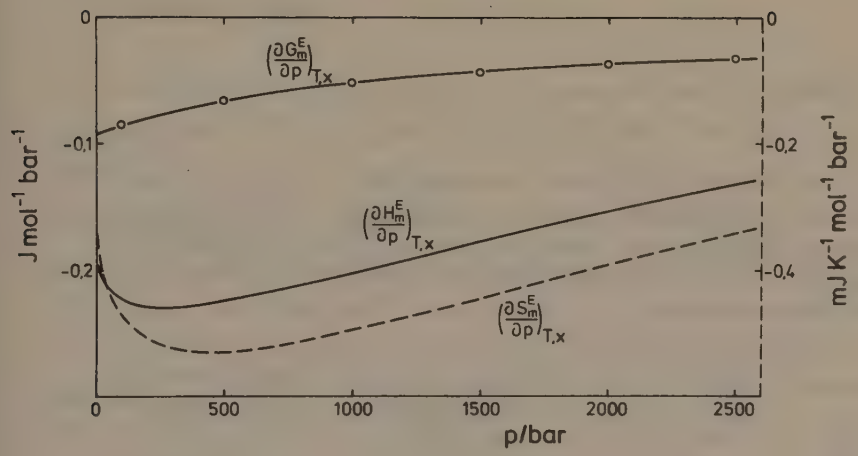


ABBILDUNG 17: Mischung H_2O - $(CH_3)_2CHOH$ (2-Propanol) bei 298,15 K und x = 0,500. Partielle Differentialquotienten der molaren Gibbs'schen Exzeßenergie G_m^E, der Exzeßentropie S_m^E und Exzeßenthalpie H_m^E nach dem Druck.

energie von Atmosphärendruck bis 2500 bar um 14 % abnimmt, während die Exzeßentropie dem Betrage nach um 37 % zunimmt.

Die Exzeßenthalpie zeigt in Abhängigkeit vom Molenbruch einen S - förmigen Verlauf mit einem tiefen Minimum auf der wasserreichen Seite und einem weniger starken Maximum auf der alkoholreichen Seite. Der Nulldurchgang der $H_m^E(x)$ - Kurve liegt etwas unterhalb x = 0,5, deshalb der ungewöhnlich kleine Wert der Exzeßenthalpie. Mit steigendem Druck tritt hier ein Vorzeichenwechsel auf: Während bei x = 0,5 und Atmosphärendruck die Exzeßenthalpie noch endotherm ist, mischen sich Wasser und 2-Propanol bei höherem Druck exotherm.

TABELLE 22: Mischung Wasser - 2-Propanol beim Molenbruch x=0,500. Differenz der molaren Gibbs'schen Exzeßenergien, Exzeßentropien und Exzeßenthalpien zwischen dem Druck p und 1 bar.

p / bar	$G_m^E(p)-G_m^E(p=1)$ / J mol^{-1}	$S_m^E(p)-S_m^E(p=1)$ / mJ K^{-1}mol^{-1}	$H_m^E(p)-H_m^E(p=1)$ / J mol^{-1}
		298,15 K	
500	- 39,1	- 249	-112
1000	- 67,9	- 506	-219
1500	- 92,0	- 742	-314
2000	-113,0	- 954	-398
2500	-130,6	-1138	-470
		323,15 K	
500	- 33,1	- 204	- 99
1000	- 56,3	- 437	-197
1500	- 74,3	- 653	-286
2000	- 89,8	- 849	-364
2500	-102,6	-1026	-434

3.7 Wasser - Pyridin

In den Tabellen 23 bis 26 sind die gemessenen molaren Exzeßvolumina der Mischung Wasser - Pyridin zwischen 100 und 2500 bar und die auf 1 bar extrapolierten Werte enthalten. Ein Vergleich mit Literaturdaten bei 1 atm und 298,15 K zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Aus den Meßwerten von Griffiths (35) erhält man für x = 0,500 ein Exzeßvolumen von - 0,743 cm^3/mol, also eine Abweichung von nur 0,002 cm^3/mol zum extrapolierten Wert der Tab. 24.

Abbildung 18 zeigt die Konzentrationsabhängigkeit der Exzeßvolumina bei drei verschiedenen Drücken (100, 1000 und 2500 bar) und Temperaturen (298,15, 323,15 und 348,15 K).

TABELLE 23: Molare Exzeßvolumina V_m^E der Mischung H_2O + C_5H_5N (Pyridin) bei 273,15 K und x=0,500. Wert für 1 bar extrapoliert.

$\frac{p}{bar}$	$\frac{V_m^E}{cm^3 mol^{-1}}$
1	-0,819
100	-0,768
500	-0,598
1000	-0,446
1500	-0,336
2000	-0,251
2500	-0,191

TABELLE 24: Molare Exzeßvolumina V_m^E/cm^3mol^{-1} der Mischung $(1-x)H_2O + xC_5H_5N$ (Pyridin) bei 298,15 K. Werte für 1 bar extrapoliert.

p/bar	x=0,100	x=0,200	x=0,300	x=0,399	x=0,500
1	-0,288	-0,501	-0,665	-0,752	-0,745
100	-0,264	-0,464	-0,618	-0,701	-0,692
500	-0,186	-0,345	-0,469	-0,537	-0,529
1000	-0,117	-0,240	-0,342	-0,398	-0,395
1500	-0,069	-0,166	-0,251	-0,299	-0,300
2000	-0,034	-0,109	-0,185	-0,229	-0,230
2500	-0,006	-0,067	-0,129	-0,172	-0,175

p/bar	x=0,602	x=0,699	x=0,799	x=0,897
1	-0,656	-0,506	-0,330	-0,156
100	-0,610	-0,465	-0,301	-0,138
500	-0,462	-0,345	-0,216	-0,091
1000	-0,341	-0,248	-0,152	-0,062
1500	-0,254	-0,184	-0,104	-0,041
2000	-0,194	-0,137	-0,076	-0,028
2500	-0,147	-0,100	-0,050	-0,018

TABELLE 25: Molare Exzeßvolumina V_m^E/cm^3mol^{-1} der Mischung $(1-x)H_2O + xC_5H_5N$ (Pyridin) bei 323,15 K. Werte für 1 bar extrapoliert.

$\frac{p}{bar}$	x=0,100	x=0,200	x=0,300	x=0,400	x=0,500
1	-0,241	-0,436	-0,588	-0,674	-0,671
100	-0,219	-0,398	-0,538	-0,621	-0,616
500	-0,149	-0,284	-0,393	-0,461	-0,456
1000	-0,092	-0,194	-0,282	-0,334	-0,335
1500	-0,054	-0,132	-0,205	-0,248	-0,251
2000	-0,027	-0,088	-0,151	-0,189	-0,193
2500	-0,006	-0,053	-0,107	-0,141	-0,147

$\frac{p}{bar}$	x=0,600	x=0,700	x=0,799	x=0,900
1	-0,609	-0,464	-0,310	-0,131
100	-0,556	-0,422	-0,278	-0,116
500	-0,405	-0,300	-0,190	-0,073
1000	-0,291	-0,212	-0,129	-0,037
1500	-0,216	-0,149	-0,089	-0,020
2000	-0,164	-0,113	-0,063	-0,014
2500	-0,122	-0,082	-0,040	-0,002

TABELLE 26: Molare Exzeßvolumina V_m^E/cm^3mol^{-1} der Mischung $(1-x)H_2O + xC_5H_5N$ (Pyridin) bei 348,15 K. Werte für 1 bar extrapoliert.

p/bar	x=0,100	x=0,300	x=0,500	x=0,700	x=0,900
1	-0,205	-0,516	-0,593	-0,425	-0,124
100	-0,182	-0,464	-0,538	-0,377	-0,105
500	-0,115	-0,323	-0,383	-0,253	-0,060
1000	-0,066	-0,221	-0,264	-0,170	-0,029
1500	-0,035	-0,157	-0,192	-0,118	-0,014
2000	-0,012	-0,110	-0,142	-0,080	+0,001
2500	+0,004	-0,074	-0,101	-0,051	+0,012

Wie man aus Abb. 18 ersieht, ist die Volumenabnahme beim Mischen der beiden Komponenten für etwa x = 0,45 am größten. Mit steigendem Druck und steigender Temperatur werden die Volumenänderungen geringer, und bei den höchsten gemessenen Drücken und Temperaturen kommt es sogar zu einer geringen Volumenzunahme beim Mischen, sowohl auf der wasserreichen, als auch auf der pyridinreichen Seite. Die $V_m^E(x)$ - Kurve hat hier mit zwei Maxima, einem Minimum und zwei Wendepunkten einen recht ungewöhnlichen Verlauf.

Abbildung 19 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Exzeßvolumina bei x = 1/2, und Tabelle 27 enthält die daraus gewonnenen partiellen Differentialquotienten der Exzeßfunktionen. In Abbildung 20 findet man die graphische Darstellung dieser Werte für 298,15 K. $\partial G_m^E/\partial p$ ist wieder monoton steigend,

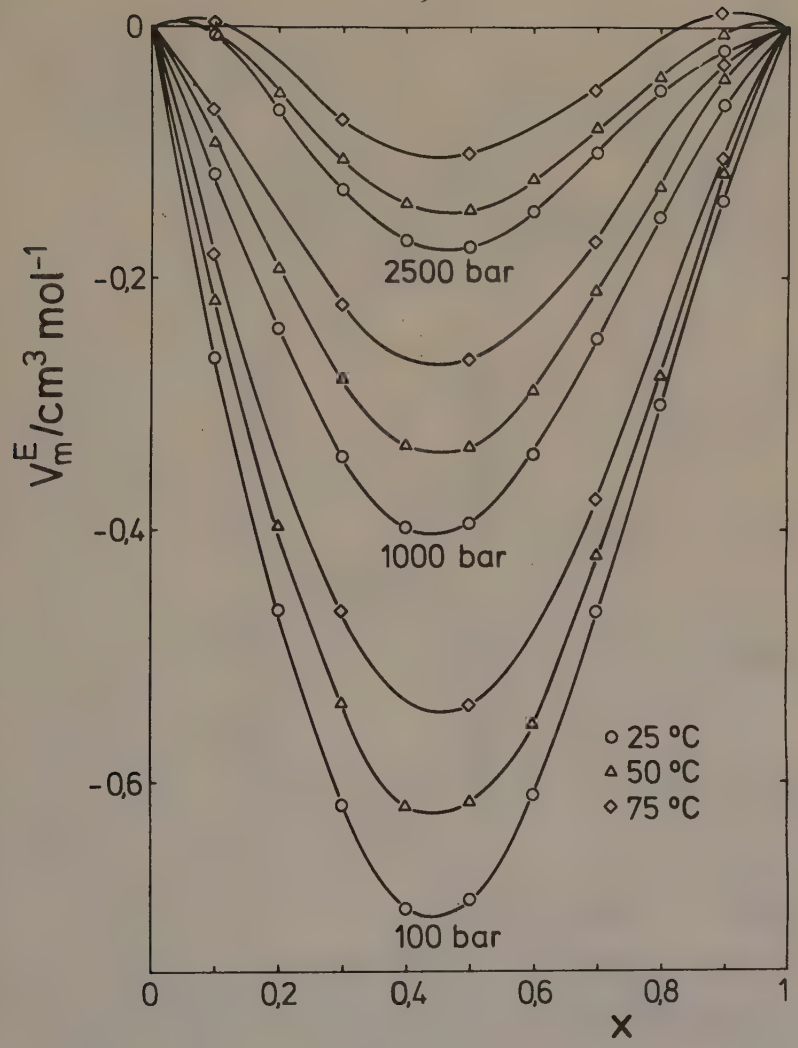


ABBILDUNG 18: Molares Exzeßvolumen V_m^E der Mischung $(1-x)H_2O + xC_5H_5N$ (Pyridin).

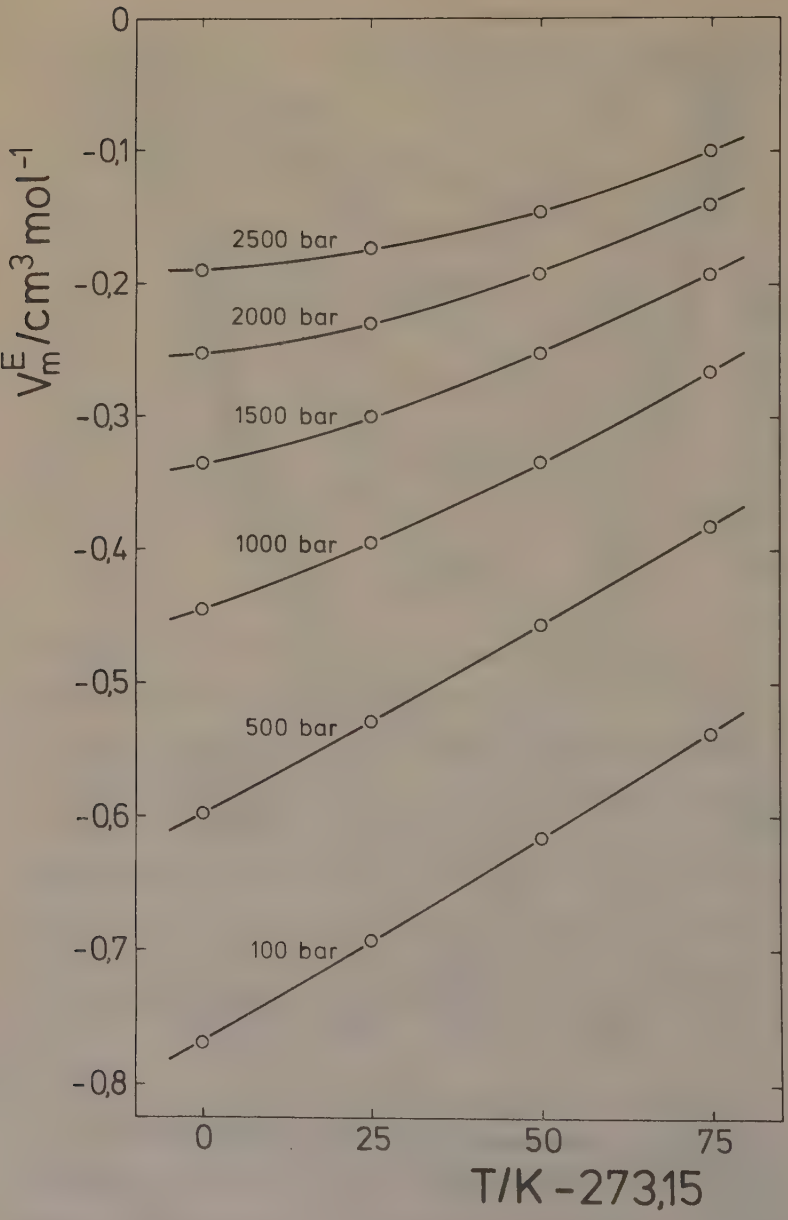


ABBILDUNG 19: Molare Exzeßvolumina V_m^E von H_2O - C_5H_5N (Pyridin) beim Molenbruch x=0,500.

TABELLE 27: Mischung Wasser - Pyridin bei Molenbruch x=0,500. Partielle Differentialquotienten der Gibbs'schen Exzeßenergie, der Exzeßentropie und der Exzeßenthalpie nach dem Druck.

p / bar	$(\partial G_m^E/\partial p)_{T,x}$ / mJ mol^{-1}bar^{-1}	$(\partial S_m^E/\partial p)_{T,x}$ / µJ K^{-1}mol^{-1}bar^{-1}	$(\partial H_m^E/\partial p)_{T,x}$ / mJ mol^{-1}bar^{-1}
		298,15 K	
1	-74,5	-302	-165
100	-69,2	-304	-160
500	-52,9	-284	-138
1000	-39,5	-220	-105
1500	-30,0	-172	- 81
2000	-23,0	-126	- 61
2500	-17,4	- 80	- 41
		323,15 K	
1	-67,1	-302	-165
100	-61,6	-312	-162
500	-45,6	-292	-140
1000	-33,4	-260	-117
1500	-25,2	-220	- 96
2000	-19,3	-180	- 77
2500	-14,7	-148	- 63

im Gegensatz zu den bisher besprochenen Systemen diesmal aber auch $\partial H_m^E/\partial p$, und das Minimum von $\partial S_m^E/\partial p$ ist zu niedrigen Drücken verschoben (etwa 100 bar) und nur noch schwach ausgeprägt.

Tabelle 28 enthält die Differenzen der Exzeßfunktionen zwischen dem Druck p und 1 bar. Eine graphische Darstellung der Werte für 298 K findet man in den Abb. 24 bis 26.

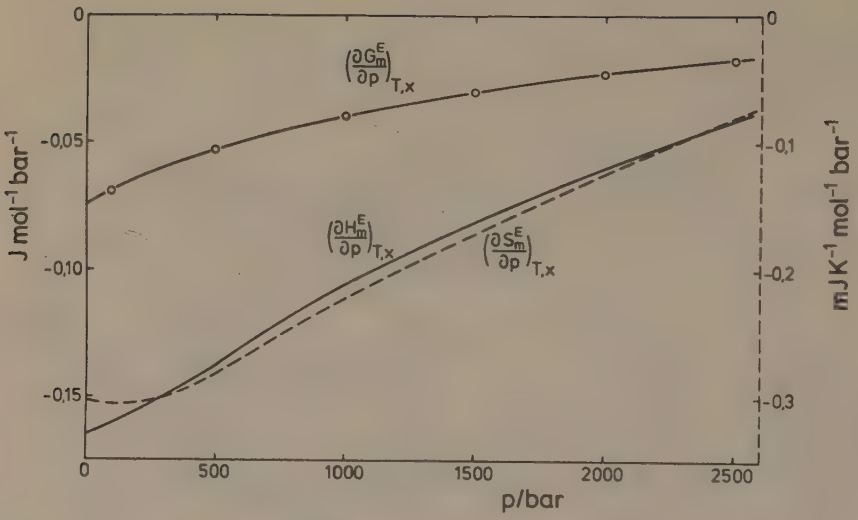


ABBILDUNG 20: Mischung H_2O - C_5H_5N (Pyridin) bei 298,15 K und x = 0,500. Partielle Differentialquotienten der molaren Gibbs'schen Exzeßenergie G_m^E, Exzeßentropie S_m^E und Exzeßenthalpie H_m^E nach dem Druck.

Die folgende Zusammenstellung enthält aus der Literatur entnommene Werte der Exzeßfunktionen für 298 K, 1 atm und x=0,500:

H_m^E = -1600 J/mol G_m^E = +640 J/mol S_m^E = -7,55 J/K mol.

Die Werte wurden aus Messungen von Andon et al. (36) bei 80 °C und Woycicka (zitiert in Naberukhin u. Rogov (8)) bei 20 °C interpoliert. Ein Vergleich mit Tab. 28 zeigt, daß die Gibbs'sche Exzeßenergie von Atmosphärendruck bis 2500 bar um 15 % abnimmt, während Exzeßenthalpie und -entropie dem Betrage nach um 15 und 7 % zunehmen.

TABELLE 28: Mischung Wasser - Pyridin beim Molenbruch x=0,500. Differenz der molaren Gibbs'schen Exzeßenergien, Exzeßentropien und Exzeßenthalpien zwischen dem Druck p und 1 bar.

p / bar	$G_m^E(p)-G_m^E(p=1)$ / J mol^{-1}	$S_m^E(p)-S_m^E(p=1)$ / mJ K^{-1} mol^{-1}	$H_m^E(p)-H_m^E(p=1)$ / J mol^{-1}
		298,15 K	
100	- 7,1	- 31	- 16
500	-31,3	-149	- 76
1000	-54,3	-276	-136
1500	-71,8	-374	-183
2000	-84,9	-449	-218
2500	-94,8	-500	-244
		323,15 K	
100	- 6,5	- 31	- 16
500	-27,6	-153	- 77
1000	-47,1	-291	-141
1500	-61,8	-410	-194
2000	-72,8	-510	-237
2500	-81,2	-592	-272

3.8 Wasser - 1,2-Äthandiol

In Tabelle 29 sind die gemessenen molaren Exzeßvolumina der Mischung Wasser - 1,2-Äthandiol zwischen 100 und 2500 bar und die auf 1 bar extrapolierten Werte enthalten. Die Messungen bei 273 K wurden nur bis 1000 bar durchgeführt, da sich bei höheren Drücken keine reproduzierbaren Werte mehr ergaben. Die Ursache dafür könnte sein, daß das 1,2-Äthandiol wohl oberhalb 1000 bar erstarrt. Bei Atmosphärendruck liegt der Schmelzpunkt bei etwa -13 °C, kann aber nicht genau bestimmt werden, da das 1,2-Äthandiol stark zum Unterkühlen neigt und in den glasartigen Zustand übergeht (49).

Ein Vergleich der auf 1 bar extrapolierten Werte mit Literaturdaten ergibt bei Zimmertemperatur eine gute Übereinstimmung, bei 38,5 °C dagegen eine etwas schlechtere Übereinstimmung. Nakanishi (37) erhält für 293,15 K und $x = 0{,}500$ ein Exzeßvolumen von -0,340 cm^3/mol; das aus den eigenen Werten für diese Temperatur interpolierte Exzeßvolumen beträgt -0,350 cm^3/mol. Ray und Némethy (38) erhalten für 298,15 K -0,346 und für 311,65 K -0,273 cm^3/mol; die eigenen Werte liegen bei -0,334 und -0,302 cm^3/mol. Die Literaturwerte sind nicht direkt gemessen sondern aus Dichten berechnet worden, wodurch die Genauigkeit von V_m^E in der 2. Stelle hinter dem Komma liegen dürfte.

Abbildung 21 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Exzeßvolumina bei $x = 1/2$ und Tabelle 30 enthält die daraus gewon-

nenen partiellen Differentialquotienten der Exzeßfunktionen. In Abbildung 22 sind diese Werte für 298,15 K graphisch dargestellt. Wie bei allen anderen untersuchten Mischungen findet man den größten Druckeinfluß auf G_m^E bei Atmosphärendruck. Die Exzeßenthalpie ändert sich ebenfalls schon bei 1 atm am stärksten, was sonst nur noch bei Wasser - Pyridin (Abb. 20) der Fall ist. Im Gegensatz zu allen anderen Mischungen aber durchläuft $\partial S_m^E/\partial p$ kein Minimum mehr; die Änderung der Exzeßentropie mit dem Druck ist schon bei 1 atm am größten.

Tabelle 31 enthält die Differenzen der Exzeßfunktionen zwischen dem Druck p und Atmosphärendruck. Eine graphische Darstellung der Werte für 298,15 K findet man in den Abbildungen 24 bis 26 (Kap. 4.1).

TABELLE 29: Molare Exzeßvolumina V_m^E/cm^3mol^{-1} der Mischung H_2O + $(CH_2OH)_2$ (1,2-Äthandiol) bei x=0,500. Werte für 1 bar extrapoliert.

p / bar	273,15 K	298,15 K	323,15 K	348,15 K
1	-0,425	-0,334	-0,279	-0,243
100	-0,401	-0,320	-0,267	-0,231
500	-0,326	-0,268	-0,226	-0,192
1000	-0,254	-0,216	-0,186	-0,157
1500		-0,174	-0,153	-0,129
2000		-0,140	-0,126	-0,108
2500		-0,117	-0,106	-0,087

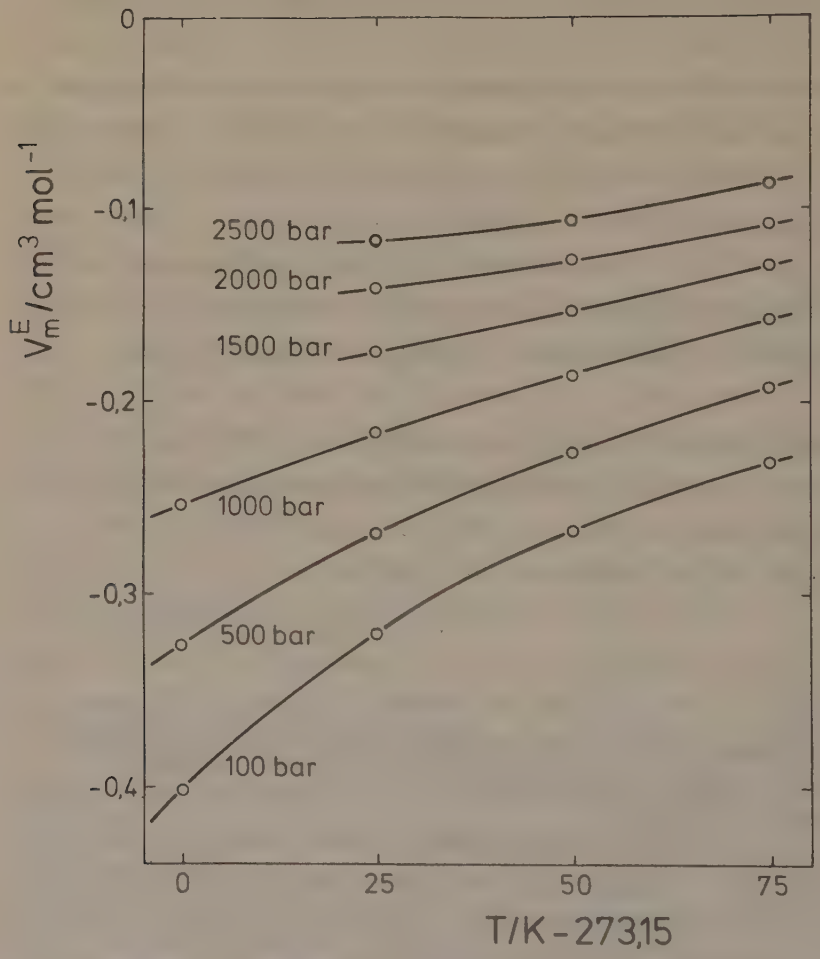


ABBILDUNG 21: Molare Exzeßvolumina V_m^E von H_2O - $(CH_2OH)_2$ (1,2-Äthandiol) beim Molenbruch x=0,500.

TABELLE 30: Mischung Wasser - 1,2-Äthandiol bei Molenbruch x=0,500. Partielle Differentialquotienten der Gibbsschen Exzeßenergie, der Exzeßentropie und der Exzeßenthalpie nach dem Druck.

p / bar	$(\partial G_m^E/\partial p)_{T,x}$ / mJ mol^{-1}bar^{-1}	$(\partial S_m^E/\partial p)_{T,x}$ / µJ K^{-1}mol^{-1}bar^{-1}	$(\partial H_m^E/\partial p)_{T,x}$ / mJ mol^{-1}bar^{-1}
		298,15 K	
1	-33,4	-280	-117
100	-32,0	-264	-111
500	-26,8	-196	- 85
1000	-21,6	-134	- 62
1500	-17,4	- 84	- 42
2000	-14,0	- 52	- 30
2500	-11,6	- 28	- 20
		323,15 K	
1	-27,9	-172	- 83
100	-26,7	-168	- 81
500	-22,6	-144	- 69
1000	-18,6	-116	- 56
1500	-15,3	- 92	- 45
2000	-12,6	- 64	- 33
2500	-10,6	- 60	- 30

Die Exzeßenthalpie beträgt bei 298,15 K, x = 1/2 und 1 atm - 705 J/mol (39) und wird, wie Tab. 31 zeigt, mit steigendem Druck noch stärker exotherm, und zwar ändert sie sich bis 2500 bar dem Betrage nach um 20 %.

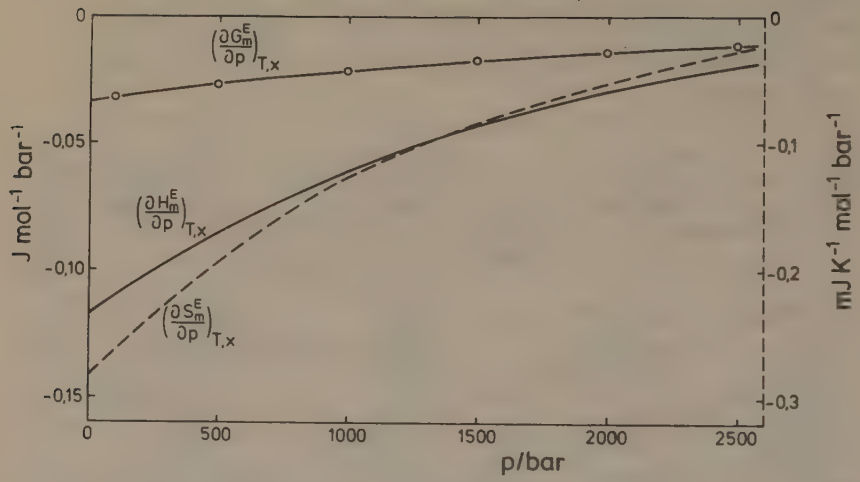


ABBILDUNG 22: Mischung H_2O - $(CH_2OH)_2$ (1,2-Äthandiol) bei 298,15 K und $x = 0{,}500$. Partielle Differentialquotienten der molaren Gibbs'schen Exzeßenergie G_m^E, Exzeßentropie S_m^E und Exzeßenthalpie H_m^E nach dem Druck.

Für die Gibbs'sche Exzeßenergie konnten keine zuverlässigen Literaturwerte gefunden werden. Sokolov et al. (40) geben die Aktivitätskoeffizienten der Mischung Wasser - 1,2-Äthandiol bei 10, 25, 50 und 100 Torr an. Die daraus berechneten G_m^E - Werte weisen jedoch so große Streuungen auf, daß nur ein ungefährer Wert angegeben werden kann: Die Gibbs'sche Exzeßenergie dürfte bei 298 K und $x = 0{,}5$ zwischen -200 und -100 J/mol liegen. Wasser - 1,2-Äthandiol ist demnach von den untersuchten Mischungen die einzige mit negativem G_m^E. Wegen der Ungenauigkeit von G_m^E läßt sich für die Exzeßentropie auch nur ein ungefährer Wert zwischen -2 und -1,7 J/K mol angeben.

TABELLE 31: Mischung Wasser - 1,2-Äthandiol beim Molenbruch x=0,500. Differenz der molaren Gibbs'schen Exzeßenergien, Exzeßentropien und Exzeßenthalpien zwischen dem Druck p und 1 bar.

$\frac{p}{bar}$	$\frac{G_m^E(p)-G_m^E(p=1)}{J\ mol^{-1}}$	$\frac{S_m^E(p)-S_m^E(p=1)}{mJ\ K^{-1}mol^{-1}}$	$\frac{H_m^E(p)-H_m^E(p=1)}{J\ mol^{-1}}$
		298,15 K	
500	-15,0	-119	- 50
1000	-27,0	-198	- 86
1500	-36,8	-250	-112
2000	-44,7	-284	-129
2500	-51,1	-3o4	-142
		323,15 K	
500	-12,6	- 80	- 38
1000	-22,8	-145	- 69
1500	-31,3	-197	- 94
2000	-38,4	-236	-114
2500	-44,4	-267	-130

3.9 Fehlerbetrachtung

Aus der zur Auswertung benutzten Formel
$V_m^E = h \cdot F \cdot M_1 \cdot M_2 / (m_1 M_2 + m_2 M_1)$ (vgl. Kap. 3.1) ergibt sich für den maximalen Fehler ΔV_m^E des Exzeßvolumens:

$$\Delta V_m^E = \left|\frac{\partial V_m^E}{\partial h}\right| \Delta h + \left|\frac{\partial V_m^E}{\partial F}\right| \Delta F + \left|\frac{\partial V_m^E}{\partial m_1}\right| \Delta m_1 + \left|\frac{\partial V_m^E}{\partial m_2}\right| \Delta m_2 =$$

$$= \frac{F \cdot \Delta h}{n_1 + n_2} + \frac{h \cdot \Delta F}{n_1 + n_2} + \frac{|V_m^E| \cdot (M_1 + M_2)/M_1 M_2}{n_1 + n_2} \Delta m \ ,$$

wobei $\Delta m = \Delta m_1 = \Delta m_2$ gesetzt wurde. Die Fehler der einzelnen Meßgrößen werden wie folgt angenommen:

Wägung: Die Flüssigkeiten wurden auf einer Analysenwaage mit 0,1 mg Empfindlichkeit auf ± 1 mg eingewogen, so daß eine Differenzwägung um $\Delta m = \pm 2$ mg unsicher ist.

Induktive Anzeige: Die Empfindlichkeit der induktiven Anzeigevorrichtung ist besser als 0,005 mm. Nimmt man ihre Genauigkeit mit 0,01 mm an, so erhält man für die Differenz der Kolbenposition vor und nach dem Mischen einen Fehler von $\Delta h = \pm 0{,}02$ mm.

Querschnittsfläche des gehonten Rohres: Der Durchmesser des gehonten Rohres wurde mit einem Innenfeinmeßgerät zu (5,234 ± 0,005) mm bestimmt. Daraus ergibt sich $F \pm \Delta F = (0{,}2152 \pm 0{,}0004)\ cm^2$.

Zu den erwähnten Meßfehlern kommen noch solche, die auf beschränkte Temperaturkonstanz und beschränkte Reproduzierbarkeit des Druckes zurückzuführen sind. Ändert sich die

eingestellte Temperatur um ΔT, so ergibt das für V_m^E einen zusätzlichen Fehler von $|\partial V_m/\partial T|\Delta T = \alpha_p \cdot V_m \cdot \Delta T$. Und wird die Kolbenposition nach dem Mischen nicht bei genau dem gleichen Druck bestimmt wie vorher, erhält man einen Fehlerbeitrag von $|\partial V_m/\partial p|\Delta p = \varkappa_T \cdot V_m \cdot \Delta p$.

Die folgende Zusammenstellung enthält die Beiträge der einzelnen Fehlerquellen und ihre Summe jeweils in cm^3/mol am Beispiel der Mischung Wasser - Acetonitril bei 298 K, 1000 bar und x = 0,500 (ΔT = 0,006 K, Δp = 1 bar, Stoffkonstanten aus (17). Für α_p wird der Ausdehnungskoeffizient von reinem Acetonitril bei 1 atm eingesetzt. α_p der wäßrigen Mischung bei 1000 bar dürfte kleiner sein.)

$n_1 + n_2 = 0{,}118$ mol, $|h| = 1{,}15_5$ mm, $V_m^E = -0{,}211$ cm^3/mol

$F \cdot \Delta h/(n_1 + n_2)$	0,0036
$\lvert h \rvert \Delta F/(n_1 + n_2)$	0,0004
$\dfrac{\lvert V_m^E \rvert \cdot (M_1 + M_2)/M_1 M_2}{n_1 + n_2} \Delta m$	0,0001
$\varkappa_T \cdot V_m \cdot \Delta p$	0,0015
$\alpha_p \cdot V_m \cdot \Delta T$	0,0003
Gesamtfehler	0,0059

Wie man sieht, liefern die Fehler bei der Positionsbestimmung des Kolbens und bei der Reproduzierung des Drucks die überwiegenden Beiträge zum Gesamtfehler des Exzeßvolumens von $\pm 0{,}006$ cm^3/mol. Dieser Fehler pflanzt sich fort bei der Bestimmung von $G_m^E(p) - G_m^E(1)$, $S_m^E(p) - S_m^E(1)$ und $H_m^E(p) - H_m^E(1)$.

Wegen $\partial G_m^E/\partial p = V_m^E$ beträgt der Fehler von $G_m^E(1000) - G_m^E(1)$ etwa $\pm 0{,}006$ cm^3/mol $\cdot$ 1000 bar = $\pm 0{,}6$ J/mol. Das entspricht einem relativen Fehler von 1,8 % bezogen auf die Änderung der Gibbs'schen Exzeßenergie um 33 J/mol zwischen 1 und 1000 bar.

Der Fehler von $\partial S_m^E/\partial p = -\partial V_m^E/\partial T$ dürfte etwa $\pm 0{,}006$ cm^3/mol : 25,0 K = $\pm$ 24 μJ/K mol bar betragen, da V_m^E in Abständen von 25 K bestimmt wurde. Die absolute Temperatur wurde mit einem geeichten Quecksilberthermometer auf $\pm 0{,}1$ K bestimmt. Der daraus resultierende Fehler in der Ableitung ist eine Zehnerpotenz kleiner als der Volumenfehler und kann vernachlässigt werden. Für den Fehler von $S_m^E(1000) - S_m^E(1)$ erhält man also ungefähr $\pm$ 24 μJ/K mol bar $\cdot$ 1000 bar = $\pm$ 24 mJ/K mol. Das entspricht einem relativen Fehler von 15 % bezogen auf die Änderung der Exzeßentropie um 165 mJ/K mol zwischen 1 und 1000 bar.

Aus der Gleichung $H^E = G^E + TS^E$ erhält man für den Fehler von $H_m^E(1000) - H_m^E(1)$ $\pm(0{,}6 + 298 \cdot 0{,}024)$ J/mol = $\pm 7{,}8$ J/mol. Das entspricht einem relativen Fehler von 9,3 % bezogen auf die Änderung der Exzeßenthalpie um - 83 J/mol zwischen 1 und 1000 bar.

4. Diskussion

Im Kapitel 4.1 wird der Einfluß des Druckes auf die molaren Exzeßvolumina, Gibbs'schen Exzeßenergien, Exzeßentropien und Exzeßenthalpien im Zusammenhang dargestellt. Im anschließenden Kapitel 4.2 wird das Strukturmodell von Mikhailov für wäßrige Nichtelektrolytmischungen vorgestellt. Es wird eine Ergänzung des Modells für hohe Drücke vorgeschlagen, mit deren Hilfe einige experimentelle Befunde der vorliegenden Arbeit gedeutet werden.

4.1 Vergleichende Betrachtung der untersuchten Mischungen

Abbildung 23 zeigt die molaren Exzeßvolumina der acht untersuchten wäßrigen Systeme bei 25 °C und einem Molenbruch von x=0,5 in Abhängigkeit vom Druck. Alle Exzeßvolumina sind negativ, das heißt beim Mischen der reinen Stoffe nimmt das Gesamtvolumen ab. Bei Atmosphärendruck ist diese Volumenverminderung für Wasser - Aceton mit -1,4 cm^3/mol am größten, für Wasser - 1,2-Äthandiol mit -0,33 cm^3/mol am geringsten.

Mit steigendem Druck zeigen alle V^E-Kurven einen recht ähnlichen Verlauf: Die Exzeßvolumina werden dem Betrage nach kleiner, und zwar bei niedrigen Drücken rasch, bei hohen Drücken immer langsamer. Bei 2500 bar liegen die Exzeßvolumina nur noch zwischen -0,42 cm^3/mol (Wasser - Aceton) und -0,07 cm^3/mol (Wasser - Acetonitril).

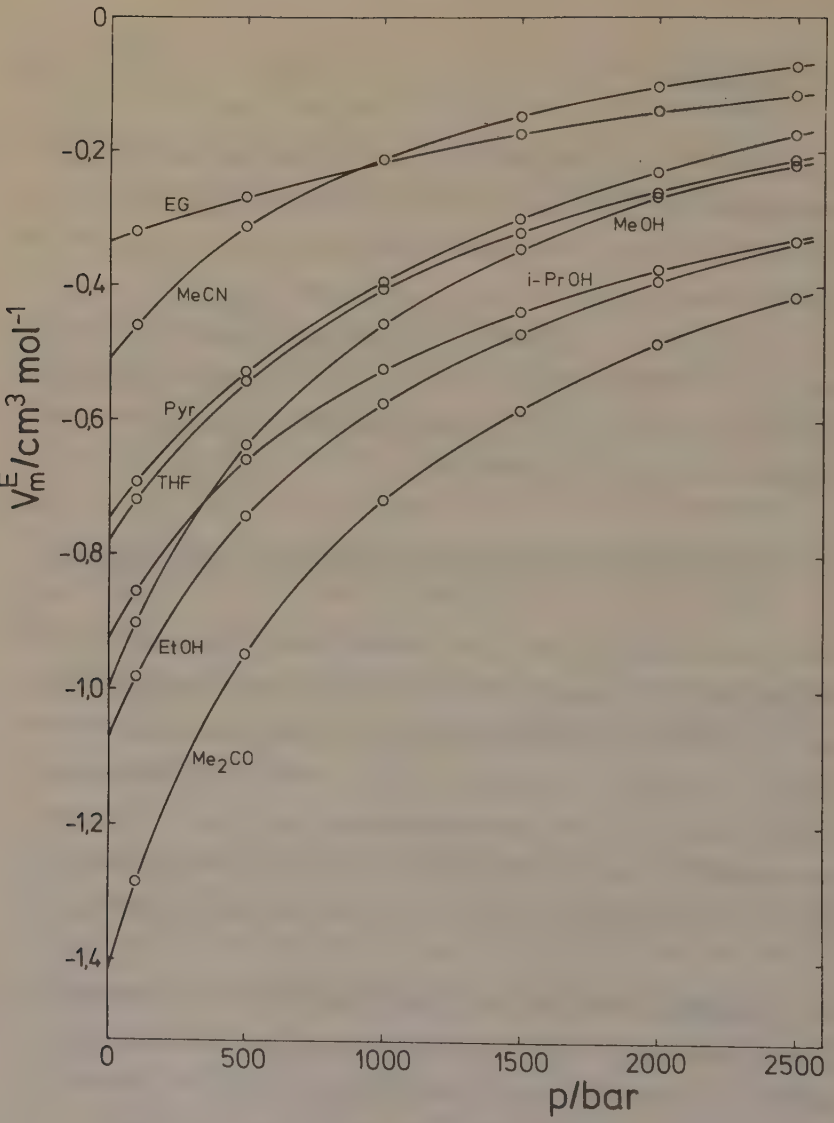


ABBILDUNG 23: Molare Exzeßvolumina V_m^E der acht untersuchten Mischungen bei 298,15 K und x = 0,500.
EG: 1,2-Äthandiol, EtOH: Äthanol, MeCN: Acetonitril, Me_2CO: Aceton, MeOH: Methanol, i-PrOH: 2-Propanol, Pyr: Pyridin, THF: Tetrahydrofuran.

Bei 0, 50 und 75 °C beobachtet man den gleichen Einfluß des Druckes auf das Exzeßvolumen wie bei 25 °C: Nach anfänglichem steilen Anstieg flachen die $V^E(p)$ - Kurven mit zunehmendem Druck immer mehr ab. Dabei ist in den meisten Fällen die $V^E(p)$ - Kurve mit steigender Temperatur zu höheren, d.h. dem Betrage nach kleineren Werten verschoben. Bei Wasser - Acetonitril tritt sogar bei 75 °C zwischen 2000 und 2500 bar ein Vorzeichenwechsel des Exzeßvolumens von negativen nach positiven Werten auf; bei geringeren Drücken sind bei höheren Temperaturen ebenfalls positive V^E - Werte zu erwarten (vgl. Abb. 5).

Bei 1 bar dagegen ist das Exzeßvolumen von Wasser - Acetonitril nahezu temperaturunabhängig. Ebenfalls eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit findet man bei Wasser - Methanol zwischen 200 und 2500 bar. Unterhalb 200 bar aber fällt das Exzeßvolumen mit steigender Temperatur, was ebenso bei Wasser - Aceton der Fall ist.

Die bisherigen Betrachtungen galten für die Zusammensetzung x=0,5. Den typischen $V^E(p)$ - Verlauf und die Verschiebung zu höheren V^E - Werten mit steigender Temperatur findet man aber im ganzen Konzentrationsbereich der Mischungen, soweit sie gemessen wurden (Wasser - Acetonitril und Wasser - Pyridin bei 25, 50 und 75 °C, Wasser - Äthanol bei 50 °C.) Die einzige Ausnahme wurde im System Wasser - Acetonitril bei 75 °C für einen Molenbruch des Acetonitrils von x=0,9 gefunden. Hier ist das Exzeßvolumen bei 1 bar schwach negativ, wechselt

mit steigendem Druck das Vorzeichen und nimmt dann oberhalb 1500 bar wieder geringfügig ab.

Abbildung 24 zeigt die Änderung der molaren Gibbs'schen Exzeßenergie $G_m^E(p) - G_m^E(p=1\ bar)$ zwischen dem Druck p und Atmosphärendruck bei 25 °C und dem Molenbruch x=0,5. Bei allen untersuchten Mischungen nimmt G_m^E mit steigendem Druck ab, und zwar schnell im unteren Druckbereich und immer langsamer, zu je höheren Drücken man gelangt. Hierin spiegelt sich der Verlauf der $V^E(p)$ - Kurven wieder, da man ja die Kurven der Abbildung 24 durch Bestimmung der Fläche unter den entsprechenden Kurven der Abbildung 23 erhält.

Die Abnahme der Gibbs'schen Exzeßenergie ist bei der Wasser - Aceton - Mischung am größten; sie beträgt etwa 180 J/mol zwischen Atmosphärendruck und 2500 bar. Den geringsten Druckeinfluß findet man bei Wasser - 1,2-Äthandiol und Wasser - Acetonitril; G_m^E nimmt hier bis 2500 bar nur um etwas mehr als 50 J/mol ab.

Die Dampfdrücke der untersuchten wäßrigen Mischungen zeigen bei Zimmertemperatur mit Ausnahme von 1,2-Äthandiol positive Abweichungen vom Raoultschen Gesetz, so daß die Gibbs'schen Exzeßenergien ebenfalls positiv sind. Sie liegen bei Normaldruck zwischen 1400 J/mol für Tetrahydrofuran und 306 J/mol für Methanol (jeweils bei x=0,5) und nehmen bis 2500 bar um 7 bzw. 37 % ab. Die Mischungen werden also mit steigendem Druck bezüglich der Gibbsenergie idealer.

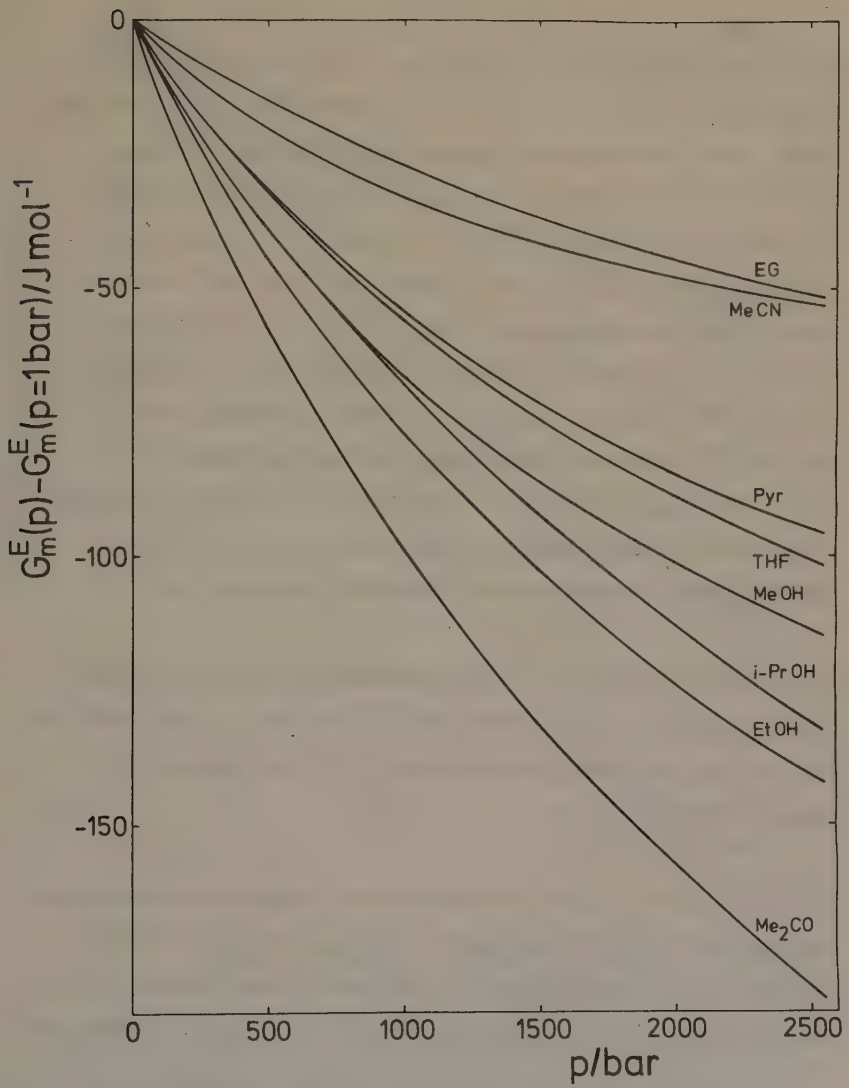


Abbildung 24: Differenz der molaren Gibbs'schen Exzeßenergien zwischen dem Druck p und 1 bar bei 298,15 K und x = 0,500. EG: 1,2-Äthandiol, EtOH: Äthanol, MeCN: Acetonitril, Me_2CO: Aceton, MeOH: Methanol, i-PrOH: 2-Propanol, Pyr: Pyridin, THF: Tetrahydrofuran.

Abbildung 25 zeigt den Einfluß des Druckes auf die molare Exzeßentropie bei 25 °C und dem Molenbruch x=0,500. Wie man sieht, nimmt die Mischung Wasser - Methanol eine Sonderstellung ein. Die Exzeßentropie ist hier über den ganzen untersuchten Druckbereich nahezu konstant. Bei den anderen Mischungen nimmt S_m^E mit steigendem Druck ab. Für Acetonitril, Tetrahydrofuran, Äthanol und 2-Propanol ist die Abnahme bei Atmosphärendruck am geringsten, zwischen 300 und 700 bar am größten und wird bei noch höheren Drücken wieder kleiner. Bei Aceton findet man unterhalb von 200 bar sogar eine schwache Zunahme von S_m^E. 1,2-Äthandiol und Pyridin dagegen zeigen die stärkste Abnahme schon bei 1 bar, bei höheren Drücken nimmt die Exzeßentropie immer langsamer ab.

Den größten Einfluß auf die Exzeßentropie beobachtet man beim 2-Propanol, hier ändert sich S_m^E zwischen 1 und 2500 bar um 1,14 J/K mol, das sind immerhin 37 % des Wertes bei Atmosphärendruck.

Bei 1 atm sind die Exzeßentropien der untersuchten wäßrigen Mischungen bei 25 °C und x=1/2 durchweg negativ. Im Gegensatz zu G^E entfernen sich also die Mischungen bezüglich der Entropie mit steigendem Druck immer weiter von der Idealität.

Die Exzeßentropien sind besonders auf der wasserreichen Seite so stark negativ, daß sogar die Mischungsentropie $\Delta S_m = S_m^E - R\,(x \ln x + (1-x) \ln (1-x))$ für kleine x negativ wird - ein Verhalten, das man nur bei wäßrigen Nichtelektro-

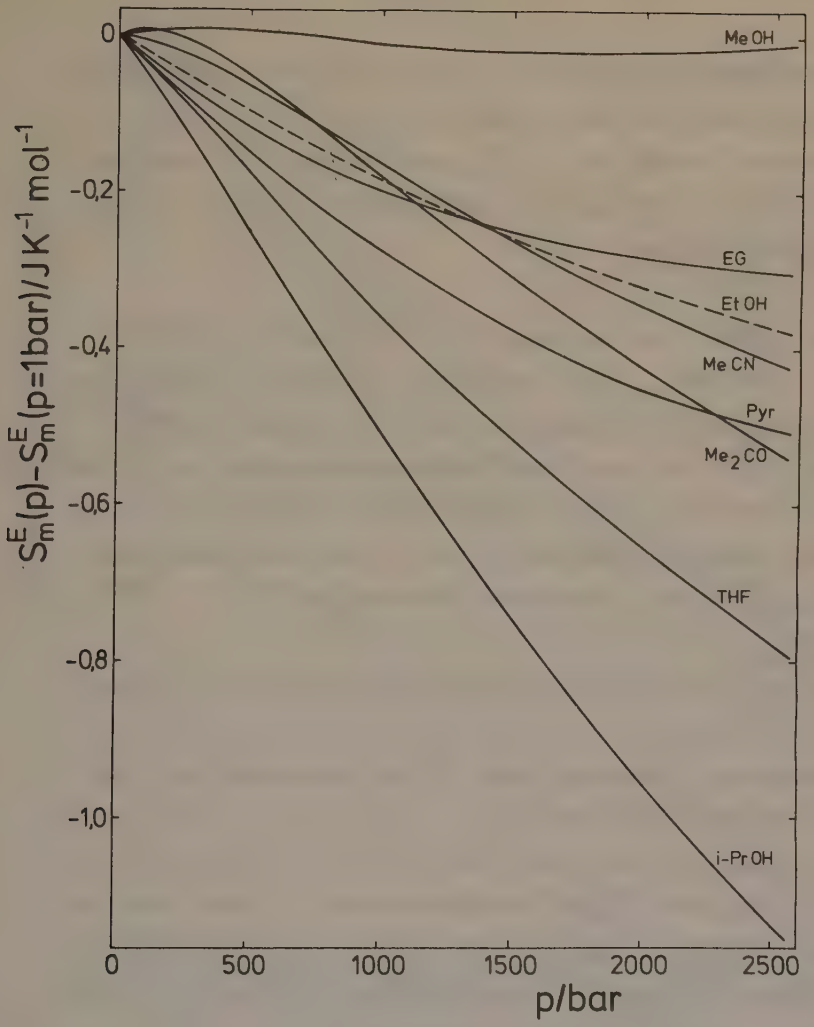


ABBILDUNG 25: Differenz der molaren Exzeßentropien zwischen dem Druck p und 1 bar bei 298,15 K und x=0,500.(Eine Kurve der Übersichtlichkeit halber gestrichelt gezeichnet)
EG: 1,2-Äthandiol, EtOH: Äthanol, MeCN: Acetonitril, Me_2CO: Aceton, MeOH: Methanol, i-PrOH: 2-Propanol, Pyr: Pyridin, THF: Tetrahydrofuran.

lytmischungen antrifft (8). Bei Pyridin ist die Mischungsentropie noch bis zum Molenbruch x=0,7 negativ. Bei Tetrahydrofuran ist ΔS_m bei 25 °C, 1 atm und x=0,5 schwach positiv, wird bei 900 bar null und nimmt mit steigendem Druck negative Werte an.

Eine negative Exzeßentropie bedeutet gemäß der Beziehung $S^E = -(\partial G^E/\partial T)_{p,x}$ eine Zunahme der Gibbs'schen Exzeßenergie mit steigender Temperatur. Da $|S^E|$ mit steigendem Druck größer wird, ist also auch der Temperatureinfluß auf G^E bei hohen Drücken stärker. Dagegen ist der Druckeinfluß auf G^E genau umgekehrt: Abnahme der Gibbs'schen Exzeßenergie mit steigendem Druck und stärkste Änderung bei 1 bar.

Abbildung 26 zeigt den Einfluß des Druckes auf die molare Exzeßenthalpie bei 25 °C und dem Molenbruch x=1/2. Bei allen untersuchten Mischungen nimmt H_m^E mit steigendem Druck ab. Für Pyridin und 1,2-Äthandiol - das sind die Stoffe, die mit Wasser die stärksten Wasserstoffbrücken bilden können - ist die Abnahme von H_m^E bei Atmosphärendruck am größten und verlangsamt sich bei höheren Drücken. Bei den anderen Mischungen erfolgt die Abnahme der Exzeßenthalpie mit steigendem Druck zunächst langsamer, erreicht zwischen 200 und 500 bar ein Maximum und wird bei noch höheren Drücken wieder langsamer.

Der stärkste Druckeinfluß auf die Exzeßenthalpie wird bei 2-Propanol beobachtet; hier ändert sich H_m^E zwischen 1 und 2500 bar um 470 J/mol. Den geringsten Druckeinfluß findet

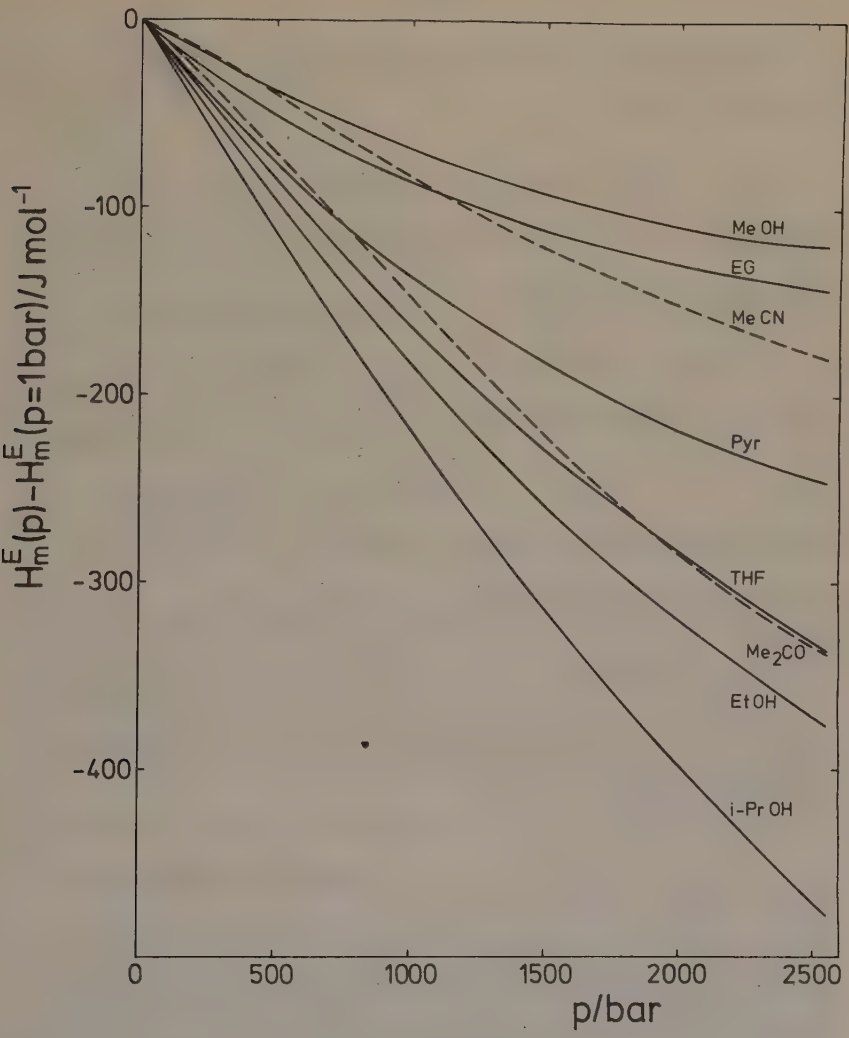


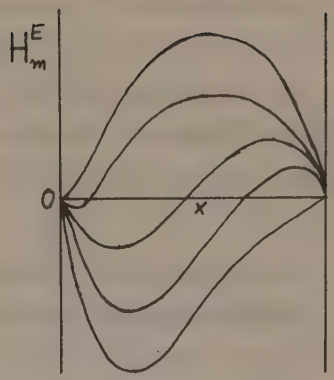
ABBILDUNG 26: Differenz der molaren Exzeßenthalpien zwischen dem Druck p und 1 bar bei 298,15 K und x=0,500. (Zwei Kurven der Übersichtlichkeit halber gestrichelt)
EG: 1,2-Äthandiol, EtOH: Äthanol, MeCN: Acetonitril, Me_2CO: Aceton, MeOH: Methanol, i-PrOH: 2-Propanol, Pyr: Pyridin, THF: Tetrahydrofuran.

man beim Methanol; die Abnahme der Exzeßenthalpie beträgt hier nur 119 J/mol.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Exzeßenthalpie ist bei Normaldruck und 25 °C auf den ersten Blick sehr vielgestaltig. Bei Pyridin, 1,2-Äthandiol und Methanol ist H_m^E über den ganzen Konzentrationsbereich negativ. Die $H_m^E(x)$ - Kurven sind aber nicht genau symmetrisch zu x=0,5, sondern etwas zur wasserreichen Seite verschoben mit Minima zwischen x=0,3 und x=0,4. Bemerkenswert ist der steile Abfall bei hohen Wasserkonzentrationen, der zu sehr großen negativen Werten der partiellen Exzeßenthalpien der organischen Komponenten bei unendlicher Verdünnung führt. Noch ausgeprägter ist dieses Verhalten beim Äthanol. Das Minimum der $H_m^E(x)$ - Kurve liegt hier schon unterhalb x=0,2. Auch hängt die Kurve nicht mehr über den ganzen Bereich durch, sondern ist um x=0,5 herum eingebuchtet, etwa wie ein eingespanntes Seil, das man in der Mitte anhebt.

Beim 2-Propanol, Aceton und Tetrahydrofuran ist „das Seil soweit angehoben", daß man einen S - förmigen Verlauf der $H_m^E(x)$ - Kurven erhält, mit einem exothermen Minimum auf der wasserreichen und einem endothermen Maximum auf der wasserarmen Seite. Bemerkenswert ist der große mittlere Konzentrationsbereich, bei der die $H_m^E(x)$ - Kurve nahezu linear verläuft. Beim Acetonitril schließlich ist der exotherme Bereich der $H^E(x)$ - Kurve auf Konzentrationen kleiner als x=0,04 zusammengeschrumpft (21, 41).

Betrachtet man die Temperaturabhängigkeit der H_m^E - Kurve z.B. von Äthanol, so findet man den nebenstehend skizzierten Verlauf. Mit steigender Temperatur verringert sich der exotherme Bereich, die Kurven werden S - förmig, und schließlich (für Äthanol bei 110 °C) hat man einen fast symmetrischen Verlauf der Exzeßenthalpie (14).



Erhöht man die Temperatur einer Mischung, so hat das einen ähnlichen Einfluß auf die $H_m^E(x)$ - Kurve, wie wenn man bei 25 °C den Mischungspartner des Wassers von Pyridin, 1,2-Äthandiol, Methanol über Äthanol, 2-Propanol, Tetrahydrofuran und Aceton bis zu Acetonitril ändert, also in der Reihenfolge abnehmender Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wasser und dem organischen Molekül.

Die Zunahme der Exzeßenthalpie mit steigender Temperatur bedeutet wegen $C_p^E = (\partial H^E/\partial T)_{p,x} > 0$ eine positive Exzeßwärmekapazität. Daraus folgt wegen $(\partial S^E/\partial T)_{p,x} = C_p^E/T$ ebenfalls eine Zunahme der Exzeßentropie mit steigender Temperatur.

Vergleicht man den Druck- und Temperatureinfluß auf die Exzeßfunktionen der untersuchten wäßrigen Mischungen bei x=0,5 und 25 °C, so läßt sich zusammenfassend folgendes

sagen: G_m^E, S_m^E und H_m^E nehmen mit steigender Temperatur zu, mit steigendem Druck dagegen ab. V_m^E nimmt sowohl mit steigender Temperatur als auch mit steigendem Druck dem Betrage nach ab. Ausnahmen hiervon sind Aceton unterhalb 200 bar ($\partial V^E/\partial T = -\partial S^E/\partial p < 0$) und Methanol über den ganzen Druckbereich ($\partial V^E/\partial T = -\partial S^E/\partial p \approx 0$).

4.2 Interpretation der Ergebnisse anhand des Strukturmodells von Mikhailov

Um den Einfluß des Druckes auf die Exzeßfunktionen verstehen zu können, müßte man erst einmal wissen, welche besonderen physikalischen Eigenschaften des Wassers und der wäßrigen Nichtelektrolytmischungen für die Abweichungen von der Idealität maßgebend sind. Da aber eine diesbezügliche, allgemein anerkannte Theorie fehlt, muß man sich vorerst noch mit qualitativen und halbquantitativen Erklärungsversuchen begnügen.

Die umfassende, von F. Franks herausgegebene Monographie: "Water, A Comprehensive Treatise" (3) zählt eine Reihe von Strukturmodellen auf, die für flüssiges Wasser und verdünnte wäßrige Mischungen vorgeschlagen wurden. Dagegen wird für wäßrige Nichtelektrolytmischungen mittlerer Konzentration nur ein theoretischer Ansatz vorgestellt, namlich das Strukturmodell von Mikhailov (42, 43). Im folgenden wird dieser Ansatz kurz geschildert. Sodann werden die experimentellen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit anhand einer Hypothese

über den Druckeinfluß auf das Mikhailovsche Modell qualitativ interpretiert. Dabei ist die Mahnung von G. Scatchard (44) zu beherzigen:
"The best advice which comes from years of study of liquid mixtures is to use any model in so far as it helps, but not to believe that any moderately simple model corresponds very closely to any real mixture."

Das Strukturmodell von Mikhailov geht für das reine Wasser von einem eisähnlichen Netzwerk aus H_2O-Molekülen aus, die untereinander durch Wasserstoffbrücken verbunden sind.
In dem Netzwerk befinden sich Hohlräume, die von nicht durch H-Brücken gebundenen Wassermolekülen und im Fall der Mischung auch von Nichtelektrolytmolekülen eingenommen werden können. Größere Nichtelektrolytmoleküle können in mehreren benachbarten Hohlräumen Platz finden.

Dem Abbau der Wasserstruktur bei steigender Nichtelektrolytkonzentration wird dadurch Rechnung getragen, daß Wasser- und Nichtelektrolytmoleküle auch Plätze außerhalb der Hohlräume des H_2O-Netzwerks einnehmen können. Mikhailov nennt diese Plätze den "strukturlosen Bereich" und nimmt in 1. Näherung an, daß Wasser- und Nichtelektrolytmoleküle darin eine reguläre Mischung bilden. Sodann wird die Zustandssumme des ganzen Systems aufgestellt und daraus eine Formel für die Gibbs'sche Energie abgeleitet, in der die Variablen f, α und β vorkommen. Dabei ist f der Bruchteil der H_2O-Moleküle, die das Netzwerk bilden und α bzw. β der Bruchteil der Wasser- bzw. Nichtelektrolytmoleküle im strukturlosen Bereich.

Eine räumliche Trennung von Netzwerk und strukturlosem Bereich würde zu einer Phasentrennung führen. Deshalb nimmt Mikhailov weiter an, daß sich die Mischung aus zwei Sorten von "feinverteilten Aggregaten" zusammensetzt, Aggregaten des Netzwerks und Aggregaten des strukturlosen Bereichs. Wegen der Mischungsentropie der Aggregate führt diese Annahme der sogenannten "Mikroheterogenitat" (Mikhailov) zu einem zusätzlichen Beitrag zur Gibbs'schen Energie G der Mischung.

Bestimmung des Minimums von G durch Ableitung nach f, α und β liefert drei Gleichungen, die den drei Gleichgewichten

H_2O (Netzwerk) $\rightleftharpoons$ H_2O (Hohlräume)

H_2O (Hohlräume) $\rightleftharpoons$ H_2O (strukturloser Bereich)

NE (Hohlräume) $\rightleftharpoons$ NE (strukturloser Bereich)

(NE = Nichtelektrolyt) entsprechen. Mit Hilfe dieser drei Gleichungen gewinnt Mikhailov Formeln für G^E, H^E, S^E und V^E der Mischung und für die Aktivitätskoeffizienten der beiden Komponenten. Die in den Formeln vorkommenden Konstanten werden durch Substitution experimenteller Werte bei niedrigen und hohen Nichtelektrolytkonzentrationen bestimmt.

Das Modell wurde von Mikhailov an der Mischung Wasser - Äthanol getestet. Es gibt die Konzentrationsabhängigkeit von G^E, H^E und V^E recht gut wieder, was noch nicht so überzeugend ist, da ja bei jeder Exzeßfunktion an zwei Stellen an Meßwerte angepaßt wurde. Das Modell beschreibt darüber

hinaus aber auch den eigenartigen Verlauf der partiellen Enthalpien, partiellen Molvolumina und Aktivitätskoeffizienten der beiden Komponenten recht gut.

Das Konzept der Mikroheterogenität wird seither auch von anderen Autoren (8, 14, 45) in der Interpretation des thermodynamischen Verhaltens wäßriger Nichtelektrolytmischungen benutzt. Naberukhin und Rogov (8) z.B. kommen aufgrund vergleichender Betrachtungen der Exzeßfunktionen wäßriger und nichtwäßriger Mischungen zu ähnlichen Modellvorstellungen wie Mikhailov. Sie postulieren bei mittleren Konzentrationen ebenfalls einen Mikroheterogenitätsbereich und geben drei Argumente an, die ihrer Meinung nach dafür sprechen:

1) Konzentrationsbereiche mit geringer Krümmung der Gibbsschen Mischungsenergie
2) Negative partielle molare Mischungsentropien und -enthalpien über weite Konzentrationsbereiche
3) Nahezu linearer Verlauf von $H^E(x)$ in mittleren Konzentrationsbereichen

Die Aggregate des Mikroheterogenitätsbereichs, in denen die ursprüngliche Wasserstruktur erhalten geblieben ist, werden von Naberukhin und Rogov "Globulen" genannt.

Folgt man den genannten Autoren in ihren Modellvorstellungen, so taucht im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Frage auf: Was geschieht im Mikroheterogenitätsbereich, wenn der Druck zunimmt, und wie wirkt sich das auf die Exzeßfunktionen aus?

Da die Exzeßfunktionen ja nur den Unterschied zwischen der Mischung und den reinen Stoffen wiedergeben, muß nicht nur der Druckeinfluß auf die Mischung sondern auch auf das Wasser und den Nichtelektrolyten berücksichtigt werden. Da aber die Exzeßfunktionen aller untersuchten Mischungen (mit Ausnahme von Methanol) mit steigendem Druck unabhangig vom Mischungspartner des Wassers den gleichen Trend zeigen, darf wohl für die qualitative Betrachtungsweise der Druckeinfluß auf die Nichtelektrolyte außer acht gelassen werden. Er dürfte für die Größe der Änderung mitbestimmend sein, nicht aber für die Richtung.

Für einen starken Druckeinfluß auf die Struktur des reinen Wassers gibt es einige Hinweise. Z.B. nimmt die Viskosität des Wassers unterhalb 30 °C im Gegensatz zu allen anderen Flüssigkeiten mit steigendem Druck zunächst ab, durchläuft zwischen 200 und 400 bar ein Minimum und nimmt dann erst wie bei "normalen" Flüssigkeiten mit steigendem Druck zu (46, 47). Daraus wurde von Horne (4) auf einen teilweisen Abbau der Struktur des Wassers geschlossen.

Auch molekulardynamische Untersuchungen sprechen für einen starken Druckeinfluß auf die Struktur des Wassers. Die Berechnungen von Stillinger und Rahman (11, 12) ergeben bei einer Kompression eine starke Zunahme der Zahl nächster Nachbarn, aber nur geringfügige Änderungen der zwischenmolekularen Abstände im Wasser. Im Strukturmodell von Mikhailov könnte man sich das anschaulich so vorstellen, daß die

aus dem Netzwerk abgebauten H_2O - Moleküle sich in seinen Hohlräumen ansammeln.

Betrachtet man jetzt die Mischung, so ist es aufgrund der diskutierten Druckeinflüsse auf die Struktur des reinen Wassers plausibel anzunehmen, daß diejenigen Aggregate des Mikroheterogenitätsbereichs, in denen die Wasserstruktur noch erhalten ist - die Globulen - mit steigendem Druck ebenfalls abgebaut werden. Jedoch dürften die Globulen bei der Druckzunahme eher intakt bleiben als die hochvernetzte Struktur des reinen Wassers. Mit Hilfe dieser Hypothese lassen sich die experimentellen Befunde der vorliegenden Arbeit grob qualitativ folgendermaßen deuten:
Gibt man Wasser und Nichtelektrolyt im Verhältnis 1 : 1 zusammen, so bildet sich - folgt man den genannten Autoren - eine mikroheterogene Mischung aus Globulen und strukturlosem Bereich. Die Nichtelektrolytmoleküle dringen in die Hohlräume des Wassernetzwerkes ein und verdrängen teilweise die dort befindlichen H_2O - Moleküle. Die verdrängten Wassermoleküle werden in das Netzwerk eingebaut. Dadurch werden neue H - Brücken geknüpft und der Ordnungszustand des Systems wird erhöht. Auf diese Weise werden die dominierenden negativen Beiträge zur Mischungsenthalpie und -entropie geliefert.
Bei höherem Druck tritt dieser Mechanismus in noch stärkerem Maße in Erscheinung als bei Normaldruck, da das H_2O - Netzwerk im reinen Wasser gemäß obiger Hypothese stärker abgebaut ist als in den Globulen der Mischung. Exzeßenthalpien und -entropien nehmen also, wie experimentell gezeigt wurde, mit steigendem Druck ab, d.h. sie werden dem Betrage nach größer.

Eine mögliche Ursache für die postulierte relative Stabilität der Globulen gegenüber Druckeinflüssen könnte sein, daß die Hohlräume der Globulen schon bei Normaldruck weitgehend gefüllt sind, und zwar mit Nichtelektrolytmolekülen.

Daß eine Wasserstruktur mit gefüllten Hohlraumen gegenüber Druckerhöhung widerstandsfähiger ist, als eine Wasserstruktur mit ungefüllten Hohlräumen, wird durch die Konzentrationsabhängigkeit der isothermen Kompressibilität wäßriger Nichtelektrolytmischungen unterstützt. Trägt man nämlich $\varkappa_T$ als Funktion des Volumenbruchs auf, so erhält man bei einer idealen Mischung eine Gerade, die die beiden Kompressibilitäten der reinen Stoffe miteinander verbindet. Die Kompressibilitäten aller untersuchten wäßrigen Nichtelektrolytmischungen liegen aber bei Zimmertemperatur unterhalb der idealen Geraden (48) - auch noch bei 2500 bar (17) - und haben ihre größte negative Abweichung bei mittleren Konzentrationen, setzen also dort einer Druckerhöhung den größten Widerstand, d.h. die kleinste Volumenanderung entgegen.

Die negativen Exzeßvolumina lassen sich im Rahmen des Mikhailovschen Modells folgendermaßen deuten:
Bei Normaldruck schlüpfen die Nichtelektrolytmoleküle unter Raumgewinn in die zahlreichen unbesetzten Hohlräume der Wasserstruktur. Mit steigendem Druck werden die Hohlräume im reinen Wasser zunehmend durch H_2O - Moleküle besetzt, die durch den teilweisen Abbau des Netzwerks entstehen. Beim Mischen mit Nichtelektrolytmolekülen finden diese jetzt

weniger Hohlräume vor, das Exzeßvolumen wird dem Betrage nach kleiner. Die Nichtelektrolytmoleküle können die H_2O-Moleküle aus den Hohlräumen verdrängen; das ist aber mit keinem großen Raumgewinn verbunden, wohl aber, wie bereits gezeigt wurde, mit einem Enthalpie- und Entropiegewinn.

Literaturverzeichnis

(1) H.C. Andersen; Ann. Rev. Phys. Chem. 26, 145 (1975)

(2) 4. Conférence Internationale de Thermodynamique Chimique, Montpellier 1975, Band VI

(3) F. Franks (Editor): Water, A Comprehensive Treatise; New York - London 1972 ff.

(4) R.A. Horne (Editor): Water and Aqueous Solutions; New York 1972

(5) D. Eisenberg, W. Kauzmann: The Structure and Properties of Water; Oxford 1969

(6) A. Ben - Naim: Water and Aqueous Solutions; New York and London 1974

(7) F. Franks, D.J.G. Ives; Quart. Rev. 20, 1 (1966)

(8) Y.I. Naberukhin, V.A. Rogov; Russ. Chem. Rev. 40, 207 (1971)

(9) W.A.P. Luck (Editor): Structure of Water and Aqueous Solutions; Weinheim 1974

(10) G.C. Lie, E. Clememti; J. Chem. Phys. 62, 2195 (1975)

(11) F.H. Stillinger, A. Rahman; J. Chem. Phys. 60, 1545 (1974)

(12) F.H. Stillinger, A. Rahman; J. Chem. Phys. 61, 4973 (1974)

(13) A.G. Williamson in: Experimental Thermodynamics, Volume II, Chapt. 16.1; (IUPAC) London 1975

(14) J.A. Larkin; J. Chem. Thermodyn. 7, 137 (1975)

(15) P. Engels, G.M. Schneider; Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 1239 (1972)

(16) P. Engels, Dissertation, Karlsruhe 1970

(17) G. Götze, Diplomarbeit, Bochum 1972

(18) F. Kohlrausch: Praktische Physik, Band 1, Kap. 2.1.2.1.9 Stuttgart 1968

(19) I.N. Bronstein, K.A. Semendjajew: Taschenbuch der Mathematik; Zürich und Frankfurt/M. 1967

(20) D.A. Armitage, M.J. Blandamer, M.J. Foster, N.J. Hidden, K.W. Morcom, M.C.R. Symons and M.J. Wootten; Trans. Faraday Soc. 64, 1193 (1968)

(21) K.W. Morcom, R.W. Smith; J. Chem. Thermodyn. 1,503(1969)

(22) Z.P. Chirikova, L.A. Galata, Z.N. Kotova, L.S. Kofman; Russ. J. Phys. Chem. 40, 493 (1966)

(23) T.W. Yergovich, G.W. Swift, F. Kurata; J. Chem. Eng. Data 16, 222 (1971)

(24) L. Boje, A. Hvidt; J. Chem. Thermodyn. 3, 663 (1971)

(25) D.O. Hanson, M. van Winkle; J. Chem. Eng. Data 5,30(1960)

(26) K.W. Morcom, R.W. Smith; Trans. Faraday Soc. 66, 1073 (1970)

(27) R. Signer; Helv. Chim. Acta 52, 2349 (1969)

(28) M.L. McGlashan, A.G. Williamson; J. Chem. Eng. Data 21, 196 (1976)

(29) S.Z. Mikhail, W.R. Kimel; J. Chem. Eng. Data 6, 533 (1961)

(30) R.F. Lama, B.C. Lu; J. Chem. Eng. Data 10, 216 (1965)

(31) Landolt - Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen, II. Band, 1. Teil, S. 828, Berlin 1971

(32) H. Wagenbreth; PTB - Mitt. 80, 81 (1970)

(33) A. Wilson, E. Simons; Ind. Eng. Chem. 44, 2214 (1952)

(34) K.Y. Chu, A.R. Thompson; J. Chem. Eng. Data 7,358(1962)

(35) V.S. Griffiths; J. Chem. Soc. 1952, 1326

(36) R.J.L. Andon, J.D. Cox, E.F. Herington; Trans. Faraday Soc. 53, 410 (1957)

(37) K. Nakanishi; Bull. Chem. Soc. Jap. 33, 793 (1960)

(38) A. Ray, G. Némethy; J. Chem. Eng. Data 18, 309 (1973)

(39) H.G. Könnecke, H. Steinert, E. Leibnitz; Z. Physikal. Chem. A 208, 147 (1958)

(40) N.M. Sokolov, L.N. Tsygankova, N.M. Zhavoronkov; Teor. Osn. Khim. Tekhnol. 5, 900 (1971)

(41) H. Arntz, Diplomarbeit, Bochum 1975

(42) V.A. Mikhailov, L.I. Ponomareva; Zhur. Strukt. Khim. 9, 12 (1968)

(43) V.A. Mikhailov; Zhur. Strukt. Khim. 9, 397 (1968)

(44) G. Scatchard; Chem. Rev. 44, 7 (1949)

(45) C. Moreau, G. Douhéret; J. Chem. Thermodyn. 8,403(1976)

(46) K.E. Bett, J.B. Cappi; Nature 207, 620 (1965)

(47) R.A. Horne, D.S. Johnson; J. Phys. Chem. 70, 2182 (1966)

(48) S.D. Hamann, F. Smith; Aust. J. Chem. 24, 2431 (1971)

(49) A. Weissberger: Techniques of Chemistry, Volume II, Organic Solvents, 3rd Edition 1970

Lebenslauf

5.9.1946	in Berlin - Schöneberg geboren,
	Mutter: Alwine Götze, geb. Ludwig, † 12.2.1975
	Vater: Willy Götze, † 23.11.1974
	Schulzeit:
1953 - 1959	7. Grundschule in Berlin - Steglitz
1959 - 1966	Hermann - Ehlers - Schule (math.-nat. Gymnasium) in Berlin-Steglitz
4.3.1966	Abitur
	Chemiestudium:
12.4.1966 - 31.3.1971	Freie Universität Berlin
6.2.1969	Vordiplomprüfung
ab 14.4.1971	Ruhr - Universität Bochum
Okt./Nov. 1971	mündliche Diplomprüfung
Nov. 1971 - 7.11.1972	Diplomarbeit "Thermodynamik flüssiger Mischungen unter hohem Druck"
ab Dez. 1972	Doktorarbeit
7.11.1972 - 31.7.1973	wiss. Hilfskraft
1.8.1973 - 31.7.1976	wiss. Assistent (m.d.V.b.) am Lehrstuhl für Physikal. Chemie II